

# **Cyclopentadienyliden-Phosphoran- Komplexe des Eisens und Rutheniums:**

Von Katalysatoren für C-C-Knüpfungen zu  
redoxaktiven ionischen Flüssigkeiten

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Paul Kübler

aus

Koblenz

Marburg/Lahn 2014



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2010 bis Oktober 2014 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180)  
als Dissertation angenommen am: \_\_\_\_\_.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. E. Meggers

Tag der mündlichen Prüfung: \_\_\_\_\_.





*Success depends on your backbone  
not your wishbone.*

(Anonymous)



Meinem Großvater  
Dr. Günther Steinebach



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für das interessante Themengebiet und die großzügigen Freiheiten in dessen Bearbeitung bedanken. Prof. Dr. Eric Meggers möchte ich ganz herzlich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens und die Möglichkeit zur Nutzung einer Hg-Mitteldrucklampe danken, ohne die die Synthese der Katalysatoren nicht möglich gewesen wäre. Ebenso danke ich Prof. Dr. Bernhard Roling dafür, als Mitglied der Prüfungskommission zur Verfügung zu stehen und für die interessanten Gespräche im Bereich der Elektrochemie.

Dem gesamten Arbeitskreis Sundermeyer danke ich für die gemeinsam verbrachten Jahre nicht nur im Labor, sondern auch auf dem Fußballplatz. Besonders möchte ich mich bei den Korrekturlesern dieser Arbeit, Christian Prinzisky, Dr. Fabian Schröder, Julius Kögel und Lars Hendrik Finger, für die zügige Durchsicht dieses Manuskripts und die vielen Anregungen und fachlichen Gespräche danken.

Im Speziellen möchte ich Dr. Wolf Schorn für die stete Bereitschaft zu wissenschaftlichen Diskussionen danken. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Benjamin Oelkers, Dr. Fabian Schröder und Lars Hendrik Finger für die zahlreichen Hilfestellungen beim Lösen von Kristallstrukturen und bei Benedict Huber und Jens Wallauer für die geduldigen Lehrstunden im Bereich der Elektrochemie.

Allen Studenten, namentlich Hui Wang, Benjamin Weiler, Robert Möckel, Esther von Grotthuss, Kimon Flosdorf und Markus Balmer, die im Rahmen von Vertiefungen und Bachelorarbeiten durch ihre stets motivierte und tatkräftige Mitwirkung einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben, bin ich zu Dank verpflichtet.

Dank gebührt auch den zentralen Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie, die nicht nur für eine zügige und zuverlässige Routineanalytik gesorgt haben. Hervorzuheben sind hier vor allem die NMR-Abteilung, die neben einem leistungsfähigen Automationsbetrieb auch die ein oder andere Sondermessung ermöglichte, sowie die MS-Abteilung, allen voran Jan Bamberger, der mir durch sein beständiges Engagement eine große Hilfe war.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Fabian Schröder, der mich durch das gesamte Studium geleitet hat und nie die Geduld mit mir in vielerlei Hinsicht verlor. Ich hoffe, dass unsere Freundschaft auch nach der gemeinsamen Zeit an der Universität nicht nachlässt.

Viele Menschen haben dazu beigetragen, dass ich auch das Leben neben der Chemie nicht vernachlässigt habe. Stellvertretend hierfür danke ich Dirk Bamberger und der gesamten Mannschaft der DLRG Marburg für eine fantastische Zeit während des Studiums und der Promotion und dafür, dass sie mich immer durchgefüttert hat. Allen aktiven und ehemaligen Studentenreitern danke ich für die schöne Zeit und die stete Bereitschaft mich durch ganz Deutschland und die Schweiz zu chauffieren, auch wenn das Ziel nicht immer bekannt war.

Zuletzt möchte ich den größten Dank meiner Familie aussprechen, die mich auf ganzer Linie immer vorbehaltlos unterstützt. Ohne eure Hilfe wäre ich nicht, wer ich heute bin!

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Komplexe des Eisens und Rutheniums:**

**Von Katalysatoren für C-C-Knüpfungen zu redoxaktiven ionischen Flüssigkeiten**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Unterschrift

# Lebenslauf

## *Zur Person*

Name	Paul Kübler
Geburtsdatum	04.02.1986
Geburtsort	Koblenz
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

## *Schulbildung*

1992 – 1996	Josef-Görres-Schule, Müden (Grundschule)
1996 – 2005	Hilda-Gymnasium, Koblenz,
09.03.2005	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

## *Zivildienst*

2005 – 2011	Zivilersatzdienst im Katastrophenschutz (DLRG OG Marburg)
-------------	--

## *Hochschulstudium*

2005 – 2010	Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
12.07.2010	Diplom Chemie
2010 – 2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Arbeiten zur Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Sundermeyer
2013 – 2014	Wissenschaftlicher Hilfskraft am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

## Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

### *Wissenschaftliche Zeitschriftenartikel*

- 1) Ferrocenyl-phosphonium ionic liquids – synthesis, characterisation and electrochemistry  
P. Kübler, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3750-3766.
- 2) Ruthenium cyclopentadienylidene phosphorane complexes – synthesis, characterization and catalysis  
P. Kübler, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 767, 165-176.

### *Poster*

- 3) Ruthenium Sandwich Complexes – Versatile Precursors for Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysts  
P. Kübler, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *11th Ferrocene Colloquium*, Hannover, **2013**.
- 4) Ferrocene Based Phosphonium Ionic Liquids – Synthesis, Characterisation and Electrochemistry  
P. Kübler, J. Sundermeyer, *20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*, St Andrews, **2013**.

### *Vorträge*

- 5) Synthese und Anwendung von ferrocenbasierten Phosphonium-ILs – Neue Redox-mediatoren für farbstoffbasierte Solarzellen?  
P. Kübler, *Kooperationstreffen mit Prof. Schlettwein*, Marburg, 11.05.2012.
- 6) Synthese und Anwendung von ferrocenbasierten Phosphonium-ILs – Einsatzmöglichkeiten in farbstoffbasierten Solarzellen und Redox-Flow-Batterien  
P. Kübler, *Treffen mit Mitarbeitern der Fa. BASF*, Marburg, 06.07.2012.
- 7) Redoxaktive Ionische Flüssigkeiten auf Basis von Ferrocenylphosphonium-Salzen  
P. Kübler, *Doktorandenseminar der Anorganischen Chemie*, Marburg, 03.06.2013.



## Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
aq.	wässrige Lösung
Ar	Aryl
Ar, <sub>i</sub>	Mittelpunkt eines Aromaten
Ar <sup>F</sup>	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
arom.	aromatisch
ATR	<i>attenuated total reflectance</i>
av.	Durchschnitt (engl.: <i>average</i> )
ber.	berechnet
BFcIm	1-Butyl-2-Ferrocenylimidazol
BINAP	2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
[BFcMIm] <sup>+</sup>	1-Butyl-2-ferrocenyl-3-methylimidazolium-Kation
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
ca.	circa
CG	<i>constrained-geometry</i>
CHN	Elementaranalyse
COD	(Z,Z)-Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp, <sub>i</sub>	Mittelpunkt eines Cyclopentadienyl-Rings
Cp <sub>ipso</sub>	substituiertes C-Atom eines Cyclopentadienyl-Rings
CpCPE	Cyclopentadienylalkyl-Phosphorane
CpPC	P-Carbo-Cyclopentadienyliden-Phosphoran
CpPN	P-Amino-Cyclopentadienyliden-Phosphoran
Cp <sup>R</sup>	substituierter Cyclopentadienyl-Ring
Cy	Cyclohexyl
CV	Cyclovoltammetrie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
Dip	2,6-di- <i>iso</i> -propyl-phenyl
DMAN	1,8-Bis(N,N-dimethylamino)naphthalin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen

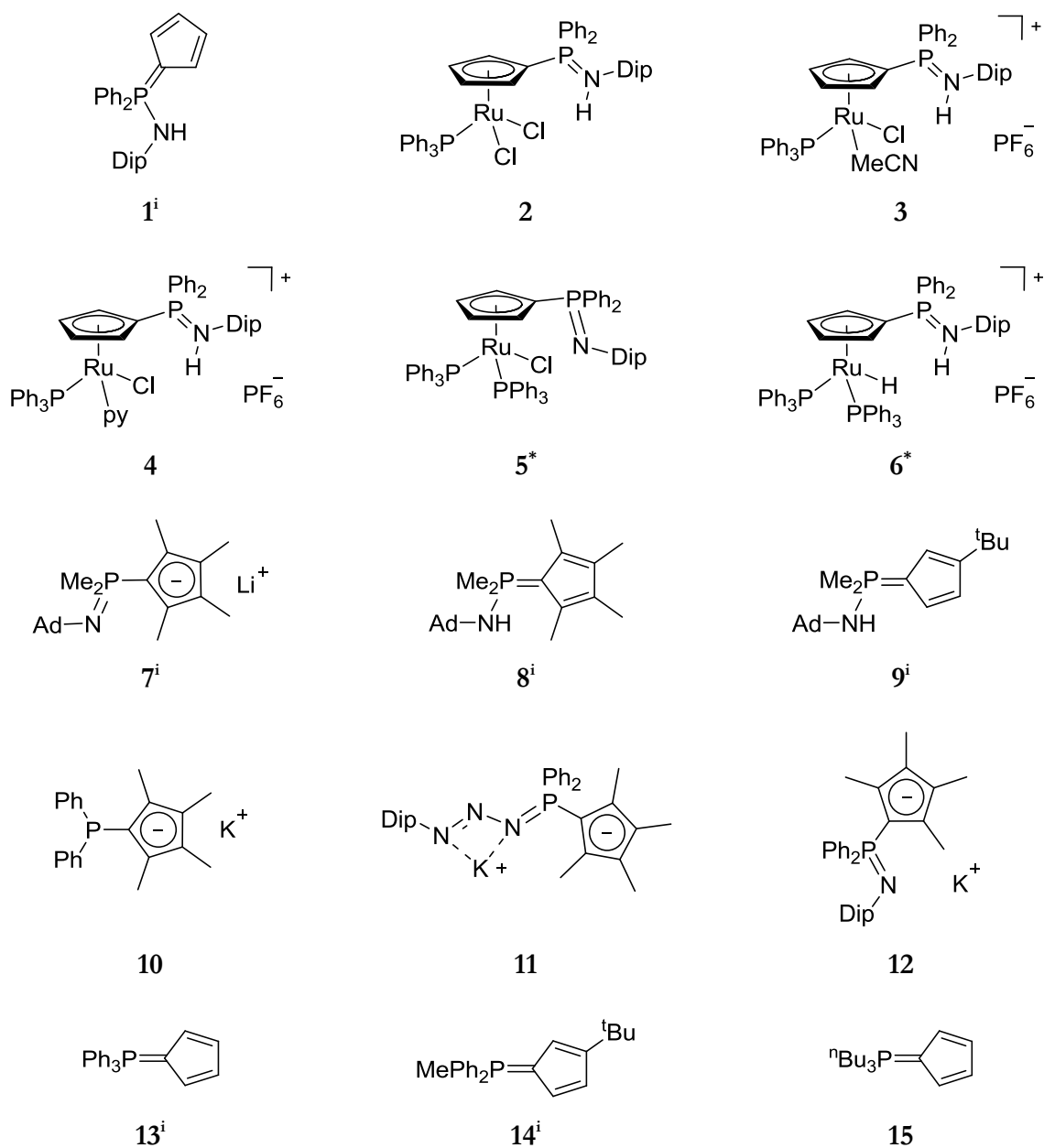
dppm	1,2-Bis(diphenylphosphino)methan
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )
DSSC	farbstoffsensibilisierte Solarzelle (engl. <i>dye-sensitized solar cell</i> )
E	Element
ECW	elektrochemisches Fenster
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
[EMIm] <sup>+</sup>	1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation
eq	(Formel-)Äquivalente (engl. <i>equivalents</i> )
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
etc.	und so weiter (lat. <i>et cetera</i> )
Fa.	Firma
Fc	Ferrocenyl, (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )
[FcCR' <sub>2</sub> PR <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	Ferrocenylalkylphosphonium-Kation
FcIL	ferrocenbasierte ionische Flüssigkeit
FcIm	2-Ferrocenylimidazol
[FcPR <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	Ferrocenylphosphonium-Kation
FTO	fluoridiertes Zinnoxid (engl. <i>fluorine tin oxide</i> )
FV	Feinvakuum
gef.	gefunden
Hex	Hexyl
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HTM	Lochleiternmaterial (engl. <i>hole-transport material</i> )
HV	Hochvakuum
IL	ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i> )
Im	Imidazol
IR	Infrarotspektroskopie, Schwingungsspektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i> )
L oder L'	unterschiedliche Liganden
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lit.	Literaturwert
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
Lsg.	Lösung
M	Metall
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl
[MFCIm] <sup>+</sup>	1-Ferrocenyl-3-methylimidazolium-Kation
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
VI	

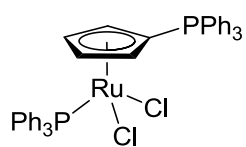
NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Bis(trifluormethansulfonyl)imid, Bis(triflyl)imid
[OCO <sub>2</sub> Me] <sup>-</sup>	Methylcarbonat-Anion
od.	oder
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
py	an Metall koordiniertes Pyridin
R oder R'	unterschiedliche Reste
R <sup>F</sup>	perfluorierter Rest
RT	Raumtemperatur
RTIL	bei RT flüssige ionische Flüssigkeit (engl. <i>room temperature ionic liquid</i> )
SILP	geträgerte ionische Flüssigkeit (engl. <i>supported ionic liquid phase</i> )
SHOP	<i>Shell higher olefin process</i>
T <sub>b</sub>	Siedepunkt (engl. <i>boiling temperature</i> )
TBABr	Tetrabutylammoniumbromid
TBP	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
TCO	transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid (engl. <i>transparent conducting oxide</i> )
T <sub>d</sub>	Zersetzungspunkt (engl. <i>decomposition temperature</i> )
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl-Radikal
Tf	Trifluormethansulfonyl, Triflyl
T <sub>g</sub>	Glaspunkt (engl. <i>glass transition temperature</i> )
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
T <sub>m</sub>	Schmelzpunkt (engl. <i>melting temperature</i> )
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Wechselzahl (engl. <i>turnover frequency</i> )
Tol	Tolyl
TON	katalytische Produktivität (engl. <i>turnover number</i> )
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl, Tosyl
TSIL	aufgabenspezifische ionische Flüssigkeit (engl. <i>task-specific ionic liquid</i> )
UV	Ultraviolettstrahlung
VE	Valenzelektronen
Verb.	Verbindung
Vis	visuelles Spektrum
V <sub>OC</sub>	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit voltage</i> )
<i>vs.</i>	im Vergleich mit (lat. <i>versus</i> )
z. B.	zum Beispiel

# Synthetisierte Verbindungen

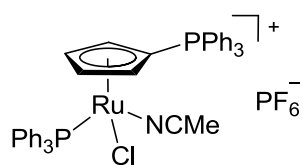
Im Folgenden sind die wichtigsten Verbindungen dieser Arbeit aufgezählt. Die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Verbindungen sind bereits literaturbekannt, wurden jedoch über alternative Syntheserouten dargestellt. Bei Verbindungen mit einem hochgestellten „i“ handelt es sich um wichtige Ausgangsverbindungen, die entweder im Arbeitskreis zur Verfügung standen, oder über Literaturvorschriften synthetisiert wurden. Verbindungen mit einem hochgestellten # wurden in Zuge dieser Arbeit erstmalig röntgenkristallografisch untersucht. Nicht gezeigt sind Substanzen, die nicht zweifelsfrei identifiziert oder nicht reproduzierbar erzeugt werden konnten.

## Kapitel I:

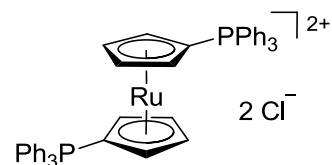




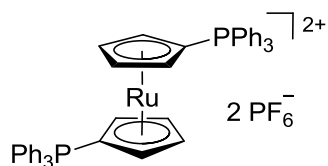
16<sup>#</sup>



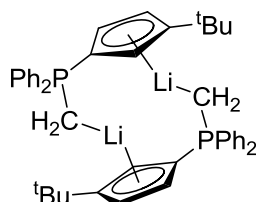
17



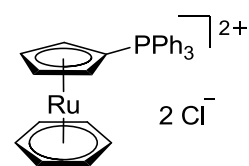
18Cl<sub>2</sub>



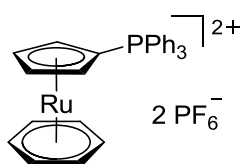
18



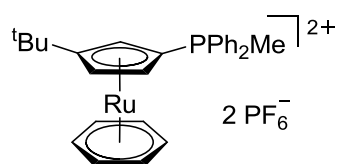
19<sup>i</sup>



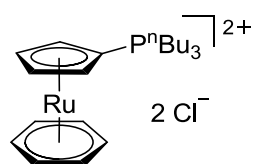
20Cl<sub>2</sub>



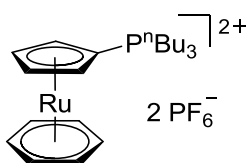
20<sup>#</sup>



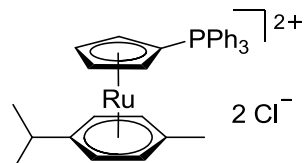
21



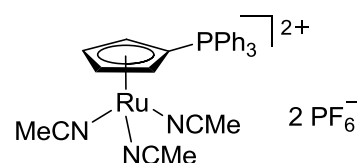
22Cl<sub>2</sub>



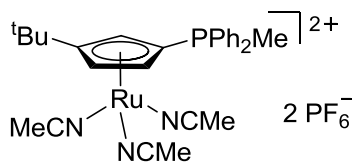
22



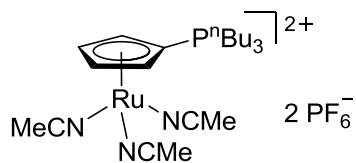
23



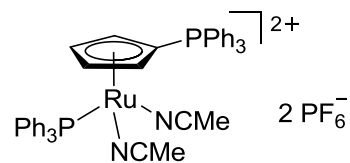
24<sup>\*#</sup>



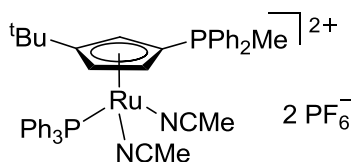
25<sup>#</sup>



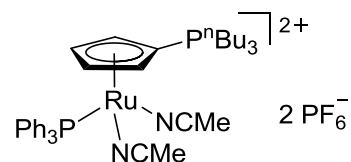
26



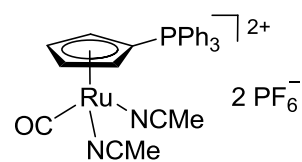
27



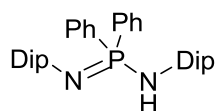
28



29

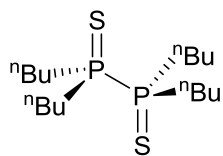


30

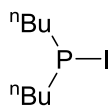


31<sup>\*</sup>

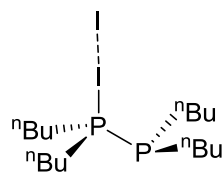
## Kapitel II:



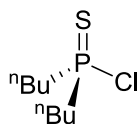
32<sup>i</sup>



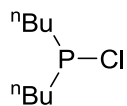
33<sup>i</sup>



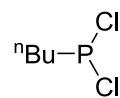
34<sup>#</sup>



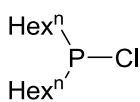
35<sup>i</sup>



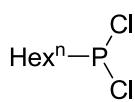
36<sup>\*</sup>



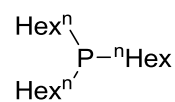
37<sup>\*</sup>



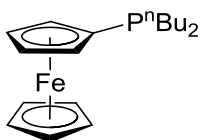
38<sup>\*</sup>



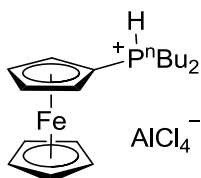
39<sup>\*</sup>



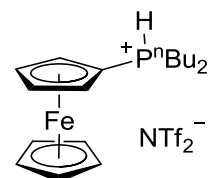
40<sup>\*</sup>



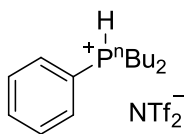
41



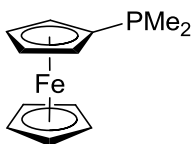
42



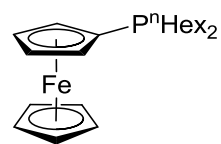
43



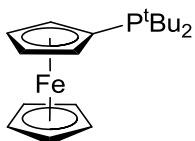
44



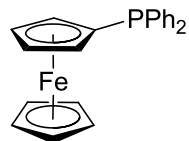
45<sup>\*</sup>



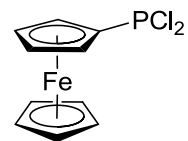
46



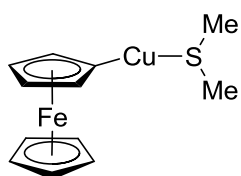
47<sup>\*</sup>



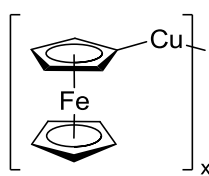
48<sup>\*</sup>



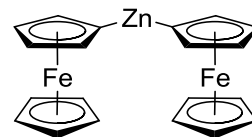
49<sup>\*\*</sup>



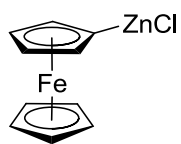
50<sup>i</sup>



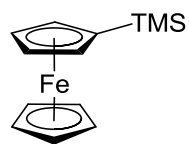
51<sup>i</sup>



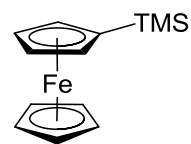
52<sup>i</sup>



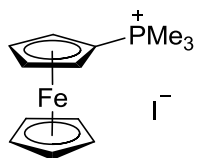
53<sup>i</sup>



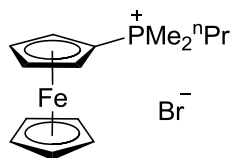
54<sup>i</sup>



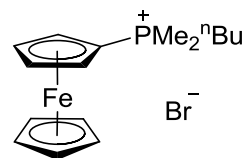
55<sup>i</sup>



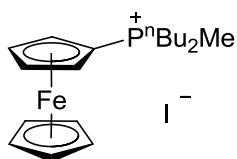
56<sup>#</sup>



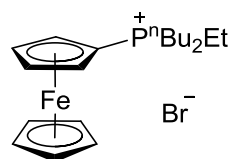
57



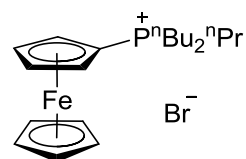
58



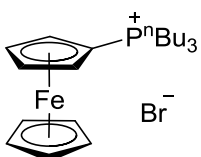
59



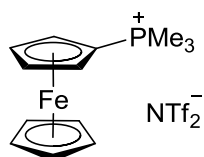
60



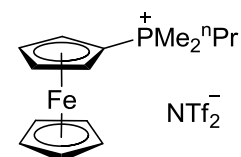
61



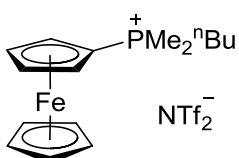
62



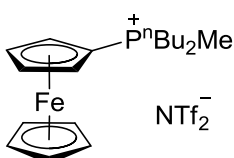
63



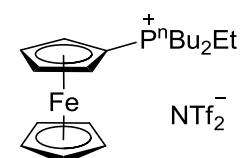
64



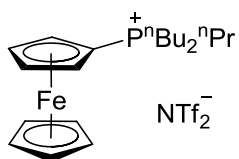
65



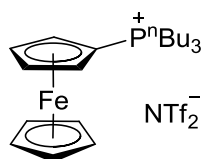
66



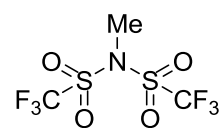
67



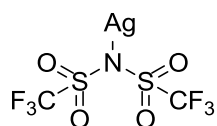
68



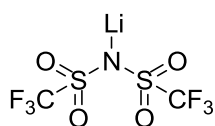
69<sup>#</sup>



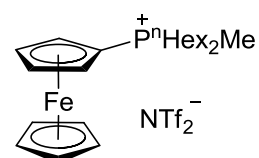
70<sup>\*</sup>



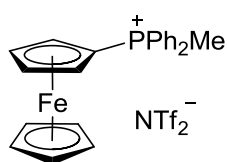
71<sup>\*</sup>



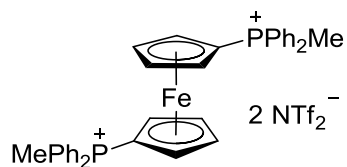
72<sup>i</sup>



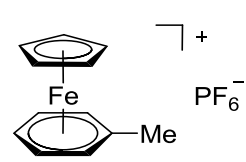
73



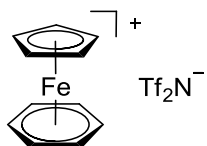
74



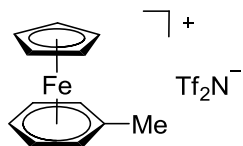
75



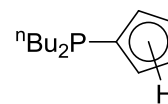
76<sup>i</sup>



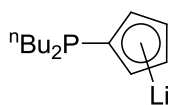
77



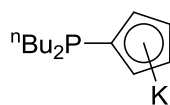
78



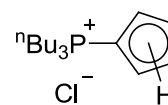
79



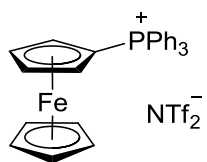
80



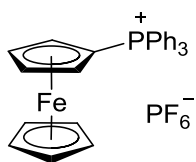
81



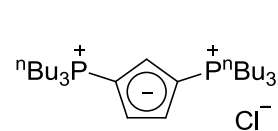
82



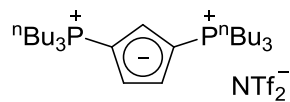
83



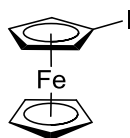
84



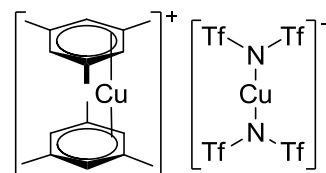
85



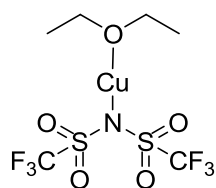
86



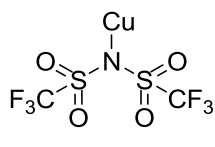
87<sup>\*</sup>



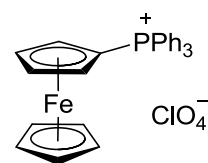
88<sup>i</sup>



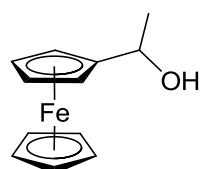
89<sup>\*</sup>



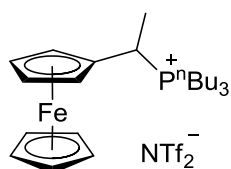
90



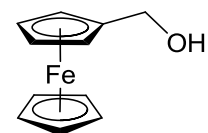
91<sup>i</sup>



92<sup>i</sup>

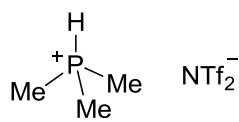


93

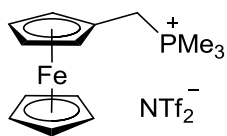


94<sup>i</sup>

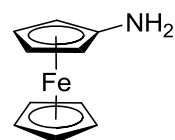




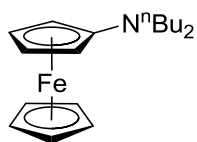
95



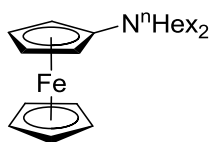
96



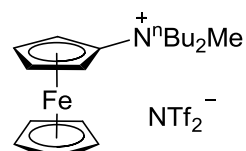
97<sup>i</sup>



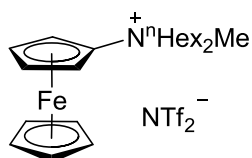
98



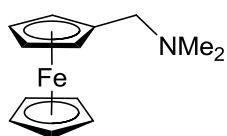
99



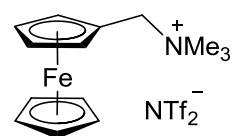
100



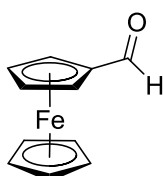
101



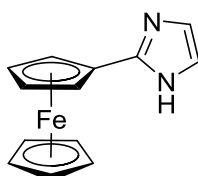
102<sup>i</sup>



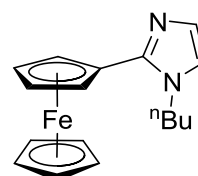
103



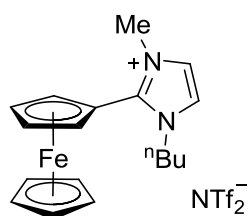
104<sup>i</sup>



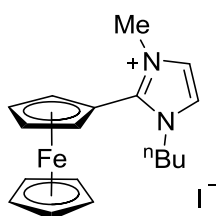
105<sup>\*</sup>



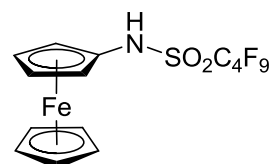
106



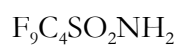
107



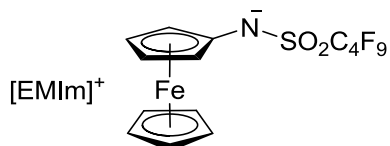
108



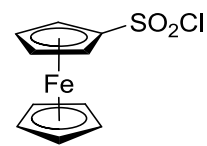
109



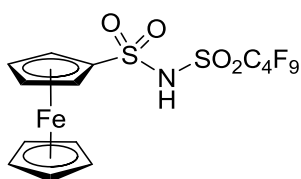
110<sup>i</sup>



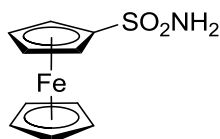
111



112<sup>i</sup>



113



114<sup>i</sup>

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Kapitel geteilt, die weitgehend unabhängig voneinander gelesen werden können. Um den konzeptionellen Zusammenhang der verschiedenen Projekte zu verdeutlichen ist den Kapiteln eine generelle Einführung vorangestellt, welche die Motivation für diese Arbeit darlegt. Die einzelnen Kapitel sind so unterteilt, dass zuerst eine ausführliche Einleitung in das jeweilige Themengebiet einführt. Es folgen die Fragestellungen sowie die Darlegung und Diskussion der Ergebnisse. Abschließend werden die experimentellen Daten der jeweiligen Projekte beschrieben. Nach einer kapitelübergreifenden Zusammenfassung werden abschließend die Details der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenstrukturanalysen in Listenform angefügt.

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Danksagung</b> .....	I
<b>Erklärung</b> .....	II
<b>Lebenslauf</b> .....	III
<b>Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit</b> .....	IV
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	V
<b>Synthetisierte Verbindungen</b> .....	VIII
<b>Vorwort</b> .....	XIV
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	XX
<b>Allgemeine Einleitung</b> .....	0
1 Motivation und Zielsetzung .....	1
2 Literatur .....	5
<b>Kapitel I Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Komplexe des Rutheniums</b> .....	7
1 Einleitung .....	11
2 Aufgabenstellung .....	19
3 Ergebnisse und Diskussion .....	21
4 Experimenteller Teil .....	49
5 Literatur .....	89
<b>Kapitel II Ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten</b> .....	95
1 Einleitung .....	99
2 Aufgabenstellung .....	117
3 Ergebnisse und Diskussion .....	119
4 Experimenteller Teil .....	185
5 Literatur .....	247
<b>Zusammenfassung</b> .....	263
1 Zusammenfassung .....	265
2 Summary .....	277
<b>Kristallographischer Anhang</b> .....	289
1 Erläuterungen .....	291
2 Kristallstrukturen .....	292



# Allgemeine Einleitung

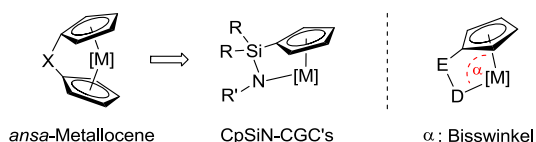
---

1	Motivation und Zielsetzung.....	1
2	Literatur .....	5



# 1 Motivation und Zielsetzung

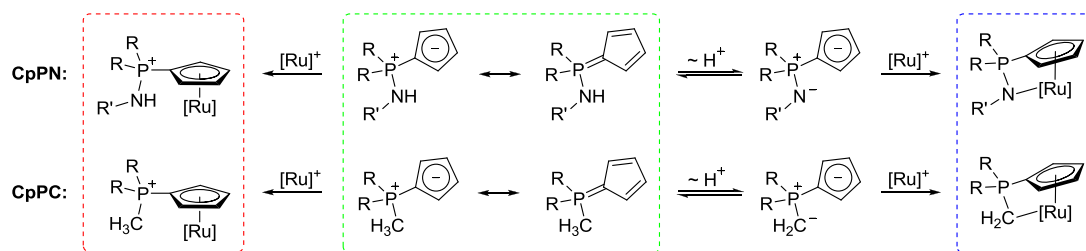
Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden sind für viele Metalle quer durch das Periodensystem bekannt, weshalb diese Ligandklasse zu den am häufigsten verwendeten Systemen zählt. Sie sind insbesondere sehr nützlich für die Herstellung von homogenen Präkatalysatoren für die Olefinpolymerisation.<sup>[1]</sup> Variationen des Cp-Substitutionsmusters wurden ausgiebig untersucht, um die sterischen und elektronischen Eigenschaften um das Metall herum einstellen zu können. Hier sei vor allem auf die *ansa*-Metallocene verwiesen, die zwei über eine Brücke verbundene Cp-Liganden tragen, wodurch die Orientierung und Rotation der Liganden gesteuert werden kann (Schema 1).<sup>[2]</sup> Als weitere Meilensteine gelten die etwa zeitgleich von OKUDA und BERCAW entwickelten *constrained-geometry catalysts* (CGC's).<sup>[3]</sup> Hierbei wurde ein Cp-Fragment durch eine Silylamidofunktionalität (CpSiN-Ligandsystem) substituiert, womit ein kleinerer Winkel am Metall (Bisswinkel) zwischen dem Cp-Zentrum und dem zweiten Donorzentrum als in den unverbrückten Komplexen resultiert. Aufgrund des gespannten, chelatisierenden Ligandsystems konnten mit Komplexen d-elektronenarmer Übergangs- und Seltenerdmetalle hohe Aktivitäten in der Polymerisationskatalyse erzielt werden.<sup>[4]</sup>



**Schema 1:** Vergleich von *ansa*-Metallocenen und CG-Komplexen.

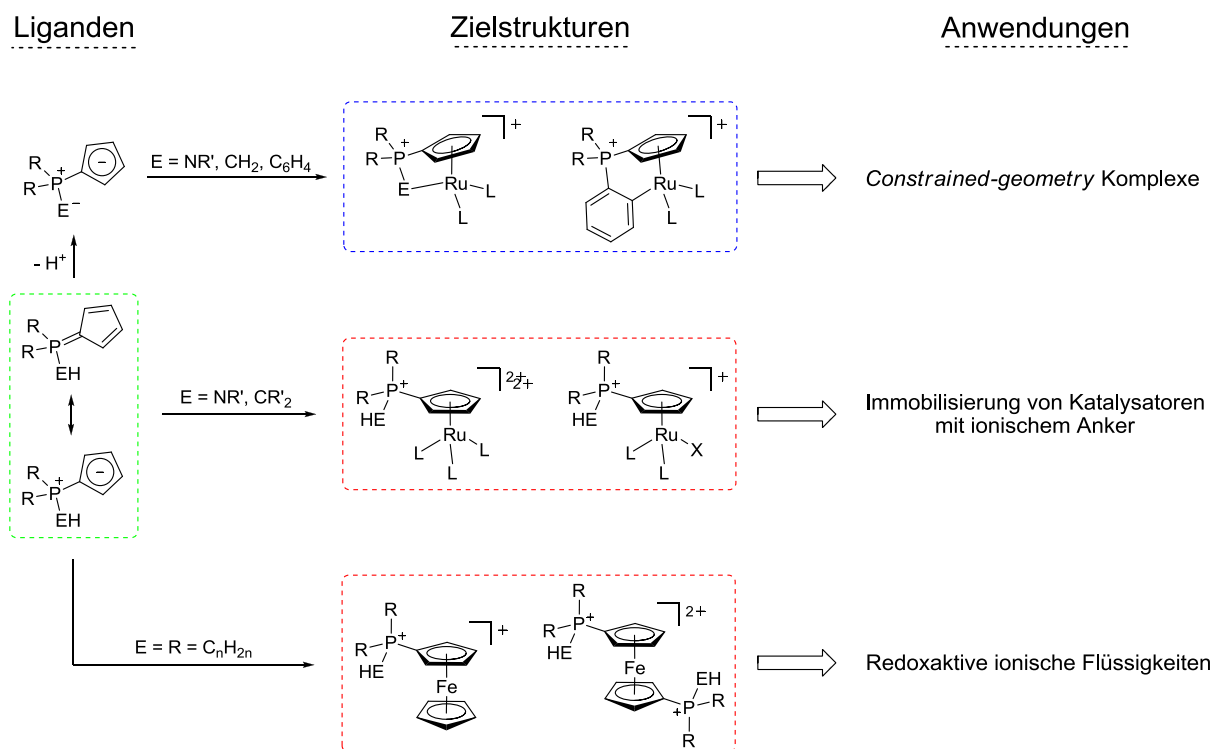
In den letzten Jahren wurden unabhängig voneinander in den Arbeitsgruppen um SUNDERMEYER und BOURISSOU *P*-Amino-Cyclopentadienyliden-Phosphorane (CpPN) dargestellt, die als Weiterentwicklung der dianionischen CpSiN-Liganden gelten können (Schema 2).<sup>[5]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurden neue *P*-Carbo-Cyclopentadienyliden-Phosphorane (CpPC) mit CH-acidem Rest am Phosphoratom entwickelt und erfolgreich in der Synthese von *constrained-geometry*-Komplexen d-elektronenarmer Übergangsmetalle und Lanthanoide eingesetzt.<sup>[6]</sup> Während für die Darstellung von CG-Komplexen eine Deprotonierung dieser zwitterionischen Liganden notwendig ist, können sie auch in ihrer neutralen Form in der

Komplexierung eingesetzt werden. Hierdurch werden Komplexe mit einer kationischen Phosphonium-Gruppe erhalten.



**Schema 2:** Verschiedene Koordinationsmodi der zwitterionischen Cyclopentadienyliden-Phosphorane.

Bisher lag der Fokus im Bereich der Cyclopentadienyliden-Phosphorane in der Komplexierung d-elektronenarmer Übergangsmetalle und Lanthanoide sowie deren Anwendung als Katalysatoren in der Hydroaminierung<sup>[7]</sup> und Olefin-Polymerisation<sup>[8]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die metallorganische Chemie der CpPN- und CpPC-Liganden erstmalig mit d-elektronenreichen Metallen der Gruppe 8 (Eisen und Ruthenium) erforscht werden. Die Wahl dieser Metalle folgt aus den geplanten Anwendungsgebieten, die zusammen mit den entsprechenden Zielstrukturen in Schema 3 veranschaulicht sind.



**Schema 3:** Zielstrukturen dieser Arbeit und deren Anwendungsgebiete.

Cp-Ruthenium-Komplexe besitzen eine prominente Rolle als Katalysatoren für C-C-Knüpfungsreaktionen.<sup>[9]</sup> Hierbei haben die elektronischen und sterischen Eigenschaften der



Substituenten des Cp-Rings einen großen Einfluss auf die Aktivität.<sup>[10]</sup> Infolgedessen sollten im ersten Kapitel dieser Arbeit die unterschiedlichen Eigenschaften sowohl anionischer als auch neutraler Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden in der Komplexbildung mit Ruthenium erforscht werden.

Durch Verwendung anionischer Liganden könnten somit *constrained-geometry*-Katalysatoren mit zwei labilen Liganden dargestellt werden. Die resultierende Abschirmung einer Seite des Metallzentrums könnte hierbei eventuell die Stereoselektivität in der Katalyse beeinflussen. Eine maßgebliche synthetische Herausforderung zur Darstellung dieser Halbsandwich-Verbindungen könnte in der hohen Stabilität der entsprechenden Metallocene liegen.<sup>[11]</sup> Die Bildung dieser Sandwichverbindungen könnte entweder durch gezielte Wahl der zusätzlichen Liganden oder durch eine weniger gespannte dreiatomige Brücke unterbunden werden. Diese könnte über die *ortho*-Metallierung eines Phenylsubstituenten am Phosphoran generiert werden.

Bei der Komplexbildung der neutralen zwitterionischen Liganden könnte der entstehende kationische Phosphonium-Rest als ionische Ankergruppe (engl.: *ionic tag*) zur Immobilisierung der Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten genutzt werden. Dies könnte eine einfache Abtrennung des kostspieligen Katalysators vom Produkt ermöglichen. Durch die ionische Ankergruppe könnte zusätzlich ein Ausbluten des Katalysators in die Produktphase verhindert werden, was dessen Lebensdauer entscheidend erhöhen könnte. Die elektronenziehende Phosphonium-Gruppe sollte jedoch eine Schwächung des Donorcharakters des Cp-Rings und somit eine geringere Elektronendichte am Metall bewirken. Hierdurch würde möglicherweise die Fähigkeit zur  $\pi$ -Rückbindung gesenkt, was Auswirkungen auf die Stabilität der Komplexe haben könnte. Dies sollte ebenfalls durch gezielte Anpassung der Ligandperipherie am Zentralatom verhindert werden.

Die hohe thermische und (elektro)chemische Stabilität der Metallocene der Eisengruppe sollte im zweiten Kapitel dieser Arbeit genutzt werden, um redoxaktive ionische Flüssigkeiten darzustellen. Mögliche Anwendungen lägen im elektrochemischen Bereich und reichten somit von der Stromgenerierung bis zur Energiespeicherung. Angesichts der beschlossenen Energiewende in Deutschland sind dies sehr stark wachsende Forschungsgebiete. Besonders seien an dieser Stelle farbstoffbasierte Solarzellen genannt. Diese weisen einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Solarzellen auf, erzielen bisher jedoch nur geringe Wirkungsgrade (ca. zwölf Prozent). Der Einsatz von Metallocenen als Redoxmediatoren könnte hierbei aufgrund der hohen Stabilität und des einstellbaren Redoxpotentials vorteilhaft sein. Aufgrund des kostspieligen Rutheniums liegt der Fokus des zweiten Kapitels dieser Arbeit auf Ferrocenylphosphonium ILs. Aromatische Phosphoniumsubstituenten am Ferrocen-Rückgrat sind bereits seit langem bekannt und führen meist zu hohen Schmelzpunkten oberhalb von

175 °C.<sup>[12]</sup> Die synthetische Herausforderung bezüglich ferrocenbasierter ionischer Flüssigkeiten liegt in der Darstellung der erforderlichen linear substituierten Dialkylferrocenylphosphine. Bei Synthesen basierend auf Ferrocen muss zusätzlich die zur gewünschten Mono- oft parallel ablaufende Disubstitution unterbunden werden, um die für elektrochemische Anwendungen geforderte hohe Reinheit garantieren zu können. Der Einsatz von *P*-n-alkylsubstituierten Cyclopentadienyliden-Phosphoranen sollte in diesem Kontext untersucht werden.

# 2 Literatur

- [1] a) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143-1170; b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; c) M. Bochmann *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270; d) H.G. Alt, A. Köppl *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1222; e) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1346; f) S. Lin, R.M. Waymouth *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 765-773.
- [2] a) P.J. Shapiro *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 67-81; b) S. Prashar, A. Antiñolo, A. Otero *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133-154; c) B. Wang *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242-258; d) W.E. Piers *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13-18; e) P. Jutzi, T. Redeker *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 663-674; f) U. Siemeling *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495-1526; g) H. Butenschön *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527-1564; h) M. Hill, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, O. Kataeva *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11046-11057; i) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 36-46.
- [3] a) W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw *Synlett* **1990**, 74-84; b) P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869; c) J. Okuda *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651; d) J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.Y. Lai, *Eur. Pat. Appl.*, **1991**, EP0416815A2.
- [4] a) J.A.M. Canich, G.F. Licciardi, *U.S. Patent*, **1991**, US5057475A; b) J.A.M. Canich, *U.S. Patent*, **1992**, US5096867A; c) D.R. Neithammer, J.C. Stevens, *PCT Int. Appl.*, **1993**, WO9323412A1.
- [5] a) C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou *Organometallics* **2006**, *25*, 4927-4930; b) P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou *Organometallics* **2007**, *26*, 6793-6804; c) A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [6] a) C. Lichtenberg, N.S. Hillesheim, M. Elfferding, B. Oelkers, J. Sundermeyer *Organometallics* **2012**, *31*, 4259-4266; b) F.G. Schröder, C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer *Organometallics* **2013**, *32*, 5082-5091.
- [7] N.K. Hangaly, A.R. Petrov, K.A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer *Organometallics* **2011**, *30*, 4544-4554.
- [8] Z. Jian, A.R. Petrov, N.K. Hangaly, S. Li, W. Rong, Z. Mou, K.A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, D. Cui *Organometallics* **2012**, *31*, 4267-4282.
- [9] a) C. Slugovc, E. Rüba, R. Schmid, K. Kirchner, K. Mereiter *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2000**, *131*, 1241-1251; b) B.M. Trost, F.D. Toste, A.B. Pinkerton *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067-2096; c) V. Guerchais *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 783-796; d) B.M. Trost, M.U. Frederiksen, M.T. Rudd *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666; e) B.M. Trost, M.U. Frederiksen, M.T. Rudd *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6788-6825.
- [10] a) L. Ballester Reventos, A. Gutierrez Alonso *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 179-185; b) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 983-987; c) Y. Yamamoto, K. Yamashita, Y. Harada *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 946-952; d) M. Kitamura, K. Miyata, T. Seki, N. Vatmurge, S. Tanaka *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1121-1132.
- [11] a) H. Werner *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6052-6058; b) H. Werner *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6156-6162.
- [12] a) M. Sato, I. Motoyama, K. Hata *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 812-815; b) W.E. McEwen, C.E. Sullivan, R.O. Day *Organometallics* **1983**, *2*, 420-425; c) C. Imrie, T.A.

Modro, P.H. Van Rooyen *Polyhedron* **1994**, *13*, 1677-1682; d) B.D. Swartz, C. Nataro *Organometallics* **2005**, *24*, 2447-2451; e) J.H. Brownie, M.C. Baird *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734-1754.

# Kapitel I

## Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Komplexe des Rutheniums

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	11
1.1	<i>Constrained-geometry</i> -Komplexe der Gruppe 8	11
1.2	Cp-Ruthenium-Komplexe in der homogenen Katalyse	14
1.3	Immobilisierung von homogenen Katalysatoren	16
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	19
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	21
3.1	CpPN-Komplexe des Rutheniums	21
3.2	CpPC-Komplexe des Rutheniums	28
3.3	Ruthenium-katalysierte Alken-Alkin-Kupplung	40
3.4	CpCPE-Ligandsystem	44
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	49
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	49
4.1.1	Druckreaktionen im Mikromaßstab	49
4.1.2	Startmaterialien	49
4.2	Analytische und spektroskopische Methoden	50
4.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	50
4.2.2	Massenspektrometrie	51
4.2.3	Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	51
4.2.4	Elementaranalyse	51
4.2.5	Kristallstrukturanalyse	52
4.3	Umsetzungen mit CpPN-Ligandsystemen	52
4.3.1	Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)]$ <b>2</b>	52
4.3.2	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)]$ <b>2</b>	53
4.3.3	Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ <b>3</b>	53
4.3.4	Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)(\text{pyridin})]\text{PF}_6$ <b>4</b>	54
4.3.5	Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]$ <b>5</b>	55
4.3.6	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{dppm})]$	56
4.3.7	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)]$	56
4.3.8	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)]$	57
4.3.9	Darstellung von $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ <b>6</b>	57
4.3.10	Versuch der Darstellung von $[\text{RuH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6][\text{BF}_4]$	58
4.3.11	Versuch der Darstellung von $[\text{RuH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$	58

4.3.12	1. Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	59
4.3.13	2. Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	59
4.3.14	Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{K} \times \text{THF}$ <b>10</b>	60
4.3.15	Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}_3\text{Dip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K} \times \text{THF}$ <b>11</b>	60
4.3.16	Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K}$ <b>12</b>	61
4.3.17	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]$	62
4.3.18	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})(\text{PPh}_3)_2]$	63
4.3.19	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd})(\text{PPh}_3)]$	63
4.3.20	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPMe}_2\text{NHAd})(\text{PPh}_3)]$	63
4.4	Umsetzungen mit CpPC-Ligandsystemen	64
4.4.1	Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$ <b>16</b>	64
4.4.2	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4))(\text{PPh}_3)]$	65
4.4.3	Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ <b>17</b>	65
4.4.4	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4))(\text{PPh}_3)]$	66
4.4.5	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ <b>18Cl<sub>2</sub></b>	66
4.4.6	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$ <b>18</b>	67
4.4.7	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}_2$ <b>20Cl<sub>2</sub></b>	68
4.4.8	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$ <b>20</b>	68
4.4.9	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]\text{Cl}_2$ <b>23</b>	69
4.4.10	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$ <b>24</b>	70
4.4.11	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$ <b>27</b>	71
4.4.12	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$	72
4.4.13	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$	72
4.4.14	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$	73
4.4.15	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$	73
4.4.16	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{CO})]$	74
4.4.17	Reaktionen mit CO unter erhöhtem Druck	74
4.4.18	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$ <b>30</b>	74
4.4.19	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$	75
4.4.20	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^4\text{-COD})(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$	75
4.4.21	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^4\text{-COD})(\text{NCMe})][\text{PF}_6]_2$	75
4.4.22	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2\text{Me})_2]\text{Cl}_2$	76
4.4.23	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)]$	76
4.4.24	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2(\text{CH}_2))(\text{PPh}_3)]$	77
4.4.25	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2(\text{CH}_2))(\text{PPh}_3)]$	77

4.4.26	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2(\text{CH}_2))(\eta^4\text{-COD})]\text{Cl}$ .....	78
4.4.27	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$ <b>21</b> .....	78
4.4.28	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2\text{Me})(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$ <b>25</b> .....	79
4.4.29	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2\text{Me})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$ <b>28</b> .....	80
4.4.30	Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuPPh}_2\text{Me})(\text{NCMe})(\eta^4\text{-COD})][\text{PF}_6]_2$ ..	81
4.4.31	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{PPh}_3)]$ .....	81
4.4.32	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}_2$ <b>22Cl<sub>2</sub></b> .....	81
4.4.33	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$ <b>22</b> .....	82
4.4.34	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$ <b>26</b> .....	83
4.4.35	Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$ <b>29</b> .....	83
4.5	Ruthenium katalysierte Alken-Alkin-Kupplung.....	84
4.5.1	Kupplung von Methyl-10-undecenoat mit 1-Oktin .....	84
4.6	Synthese von CpCPE-Ligandsystemen .....	85
4.6.1	Versuch der Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P(S)CMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$ .....	85
4.6.2	Versuch der Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P(NDip)CMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$ .....	86
4.6.3	Versuch der Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{PCMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{K}$ .....	86
4.6.4	Versuch der Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{PCMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{Li}$ .....	87
4.6.5	Versuch der Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P(NDip)CMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{K}$ .....	87
4.6.6	Versuch der Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P(NDip)CMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{Li}$ .....	88
4.6.7	Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ .....	88
5	<b>Literatur</b> .....	89

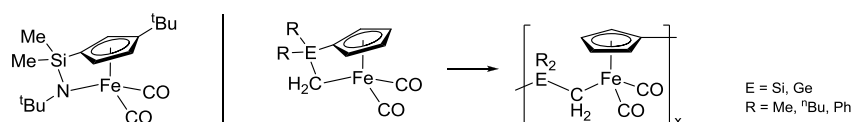




# 1 Einleitung

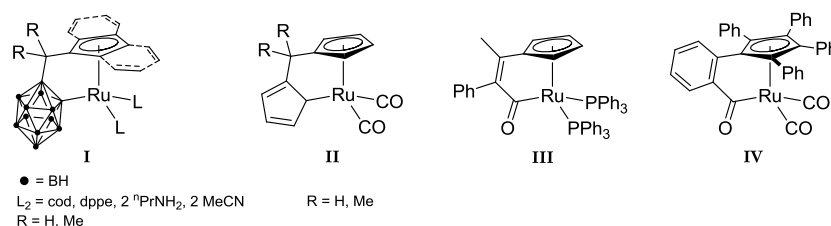
## 1.1 *Constrained-geometry*-Komplexe der Gruppe 8

Während im Bereich d-elektronenarmer Übergangs- und Seltenerdmetalle *constrained-geometry*-Komplexe der *P*-Amino-Cyclopentadienyliden-Phosphorane<sup>[1]</sup> (CpPN) und *P*-Carbo-Cyclopentadienyliden-Phosphorane<sup>[2]</sup> (CpPC) bereits mehrfach beschrieben wurden, sind solche  $\eta^5$ - $\eta^1$ -koordinierenden Chelatliganden für Metalle der Gruppe 8 (Eisen, Ruthenium, Osmium) nicht bekannt. Einzig für Eisen wurden vergleichbare Komplexe mit einer zweiatomigen Brücke beschrieben (Schema 1.1). Diese besteht meist aus einem  $R_2E$ -Fragment der Gruppe 4 (Kohlenstoff, Silizium, Germanium).<sup>[3]</sup> Aufgrund des gespannten Ringsystems zwischen den beiden Donorfunktionalitäten zeigen solche Komplexe eine erhebliche Tendenz zur Polymerisation. Die Substitution der CO-Liganden durch mono- oder bidentate Phosphine erhöht die Stabilität dieser Verbindungen erheblich.<sup>[4]</sup>



**Schema 1.1:** CpSiN-CG-Komplex<sup>[5]</sup> und Polymerisation von CG-Komplexen des Eisens.<sup>[3]</sup>

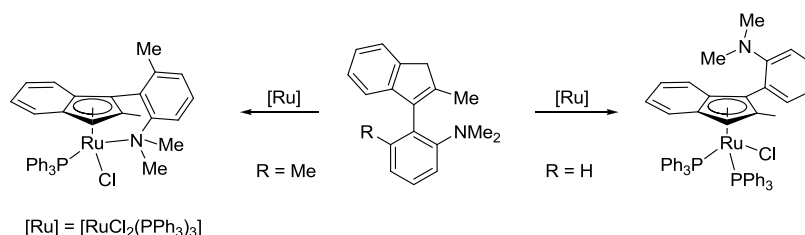
Verbindungen dieser Art wurden für das höhere Homologe, Ruthenium, noch nicht beschrieben. Verglichen mit Komplexen des kleineren Eisens weist der chelatisierende Anker in CG-Ru-Komplexen eine dreiatomige Brücke auf. Hierbei kann zwischen mono- und dianionischen Ligandsystemen unterschieden werden. Beispiele für Komplexe mit dianionischen Liganden sind in Schema 1.2 abgebildet.<sup>[6]</sup>



**Schema 1.2:** CG-Ru-Komplexe mit dianionischen Liganden (**I**<sup>[6a,6b]</sup>, **II**<sup>[6c]</sup>, **III**<sup>[6d]</sup>, **IV**<sup>[6e]</sup>).

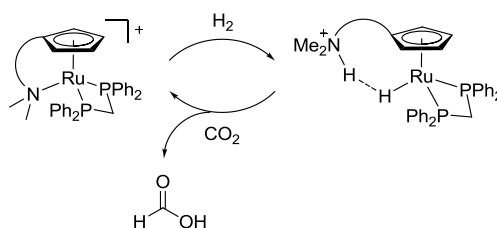
Während mit den Carboranylkomplexen **I** Reaktivitätsstudien gegenüber verschiedenen Substraten (LEWIS-Basen,<sup>[7]</sup> Alkinen<sup>[8]</sup> und molekularem Wasserstoff<sup>[9]</sup>) durchgeführt wurden, konnte Komplex **IV** bereits erfolgreich als Katalysator in der Racemisierung von sekundären Alkoholen eingesetzt werden.<sup>[10]</sup>

Neben den Komplexen mit dianionischen Liganden sind bereits zahlreiche vergleichbare Komplexe mit monoanionischen Liganden literaturbekannt. Als Donorfunktionen kommen hierbei neben Ether-<sup>[11]</sup> und Thiophen-Substituenten<sup>[12]</sup> meist Phosphine<sup>[13]</sup> oder Amine<sup>[14]</sup> zum Einsatz. Auf Letztere soll an dieser Stelle kurz näher eingegangen werden. Die Darstellung erfolgt entweder durch Umsetzung mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  oder über photolytische Aren-Verdrängung aus gemischten Sandwich-Komplexen  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^6\text{-Aren})]^+$ . Bei dem in Schema 1.3 gezeigten Ligandensystem konnte eine Abhängigkeit der Koordinationsmodi vom sterischen Anspruch der Peripherie des Indenyl-Liganden nachgewiesen werden.<sup>[15]</sup> So kommt es durch Atropisomerie beim sterisch anspruchsvolleren Liganden (Schema 1.3, R = Me) zu einer chelatisierenden Koordination, wohingegen der Ligand geringeren sterischen Anspruchs (Schema 1.3, R = H) das Ruthenium einzig über den Indenyl-Liganden koordiniert.



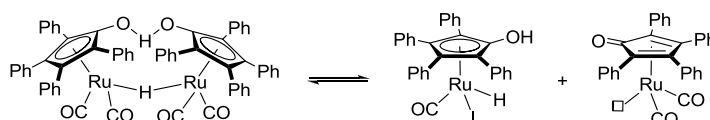
**Schema 1.3:** Unterschiede in der Koordination von aminosubstituierten Indenyl-Komplexen.<sup>[15]</sup>

Aufgrund der intramolekularen basischen Aminfunktion sind solche Verbindungen interessant für die Aktivierung molekularen Wasserstoffs. Hieraus ergibt sich als ein Anwendungsgebiet die katalytische Hydrierung von  $\text{CO}_2$  ohne Zusatz einer externen Base. Dies wurde bereits mit Komplexen der Form  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)(\text{dppm})]^+$  ( $n = 2, 3$ ) erfolgreich untersucht (Schema 1.4).<sup>[16]</sup> Die verwendeten Katalysatoren wiesen allerdings nur eine geringe Aktivität auf (TON = 6 ( $n = 2$ ), 8 ( $n = 3$ )), was auf die prinzipielle Reversibilität der Reaktion zurückzuführen ist.<sup>[17]</sup>



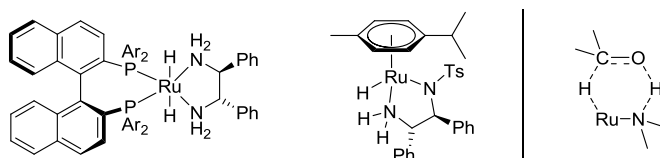
**Schema 1.4:** Katalytische  $\text{CO}_2$ -Hydrierung mit CG-Ru-Komplexen.<sup>[16]</sup>

Der bisher in der Hydrierung am besten untersuchte cyclopentadienylbasierte Ru-Katalysator mit intramolekular gebundener acider Funktion ist der in Schema 1.5 gezeigte so genannte SHVO-Katalysator.<sup>[18]</sup> Die aktive Spezies kann sehr leicht durch ein Gleichgewicht zwischen dem stabilen Dimer und zwei monomeren Komplexen (18 VE und 16 VE) generiert werden.<sup>[19]</sup> Aus diesem Grund konnten in katalytischen Hydrierungen von Aldehyden,<sup>[20]</sup> Ketonen<sup>[21]</sup> und Alkinen<sup>[22]</sup> sehr hohe Aktivitäten erzielt werden. In den letzten Jahren konnte zusätzlich durch Variation der Substituenten sowohl des Cyclopentadienyl-Rückgrats<sup>[23]</sup> als auch der Carbonyl-Liganden<sup>[20]</sup> weitere Aktivitätssteigerungen erzielt werden.



**Schema 1.5:** Von SHVO etablierter Hydrierungskatalysator und Generierung der aktiven Spezies (□ symbolisiert eine freie Koordinationsstelle am Ruthenium-Atom).<sup>[19]</sup>

Aufgrund der prominenten Stellung der Hydrierung als eines der katalytischen Schlüsselverfahren liegt ein Fokus auf der Synthese neuer, hochaktiver Katalysatorsysteme. Mit der Entwicklung heterolytisch wasserstoffspaltender Hydrierungskatalysatoren (Schema 1.6, links) konnten dramatische Aktivitätssteigerungen erzielt werden.<sup>[24]</sup> Durch die Verwendung chiraler Katalysatoren wurde durch NOYORI die chemo- und stereoselektive Hydrierung einer großen Vielzahl an Carbonylverbindungen realisiert.<sup>[25]</sup> Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Toleranz gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen wurden durch den sechsgliedrigen, pericyclischen Übergangszustand (Schema 1.6, rechts) erklärt. Auf diese Weise ist keine direkte Koordination des Substrates erforderlich, die bei der Verwendung herkömmlicher BINAP-Ru(II)-Komplexen postuliert wird.<sup>[26]</sup> Die herausragende Bedeutung dieser neuen Katalysator-klassen wird an dem 2001 an NOYORI und KNOWLES verliehenen Nobelpreis sichtbar.<sup>[27]</sup>



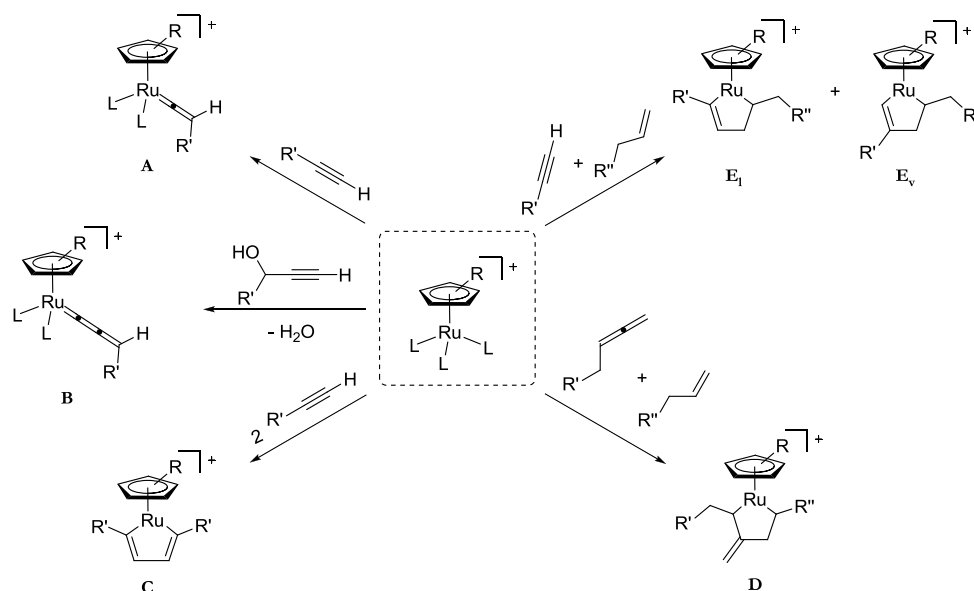
**Schema 1.6:** Beispiele aktiver Spezies chiraler Hydrierkatalysatoren für Carbonylgruppen (links) und der von NOYORI postulierte Übergangszustand (rechts).<sup>[24]</sup>

Angeichts fehlender Stereozentren in den cyclopentadienylbasierten Ru-Katalysatoren wurde bisher noch keine asymmetrische Hydrierung mit solchen Komplexen beschrieben. Hinsichtlich der vielfältigen Nutzung chiraler Verbindungen im Bereich der Wirkstoffsynthese stellt dies einen großen Nachteil dar.

## 1.2 Cp-Ruthenium-Komplexe in der homogenen Katalyse

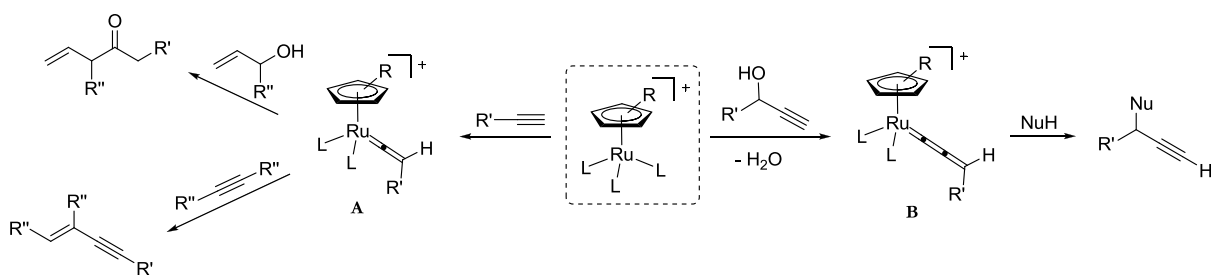
Neben dem großen Bereich der durch Ruthenium-Carben-Komplexe katalysierten Olefinmetathese-Reaktionen<sup>[28]</sup> traten in den letzten Jahren cyclopentadienylbasierte Ru(II)-Komplexe als Katalysatoren immer weiter in den Fokus der Forschung. Hierbei handelt es sich meist um Halbsandwich-Komplexe der Form  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}_3]^+$ . Als Liganden L wurden in den Katalysatorvorstufen meist schwach koordinierende Nitrile verwendet, die während des Katalysezyklus durch die jeweiligen Substrate oder Lösungsmittel substituiert werden.<sup>[29]</sup>

Je nach Art der verwendeten Substrate laufen die resultierenden Reaktionen über unterschiedliche Zwischenstufen ab (Schema 1.7), wodurch mit ähnlichen Substraten völlig verschiedene Produktklassen zugänglich sind. Die im Folgenden beschriebenen Reaktionen sollen die vielfältige Nutzbarkeit von Cp-Ruthenium-Komplexen in diversen Katalysereaktionen veranschaulichen, haben allerdings nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.



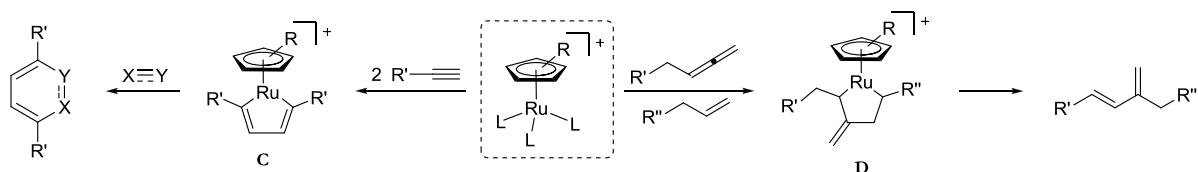
**Schema 1.7:** Postulierte Zwischenstufen durch Umsetzung von  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}_3]^+$  mit verschiedenen Substraten.<sup>[29]</sup>

Die Reaktion von Alkinen mit Allylalkoholen verläuft über einen intermediär gebildeten Vinyliden-Komplex **A**, der anschließend mit dem Alkohol zu  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen abreagiert (Schema 1.8).<sup>[30]</sup> Neben dieser Reaktion können die an sich sehr stabilen Vinyliden-Komplexe z. B. auch in Kreuzkupplungen von Alkinen eingesetzt werden.<sup>[31]</sup> Werden Propargylalkohole als Edukte eingesetzt, kommt es unter Dehydratisierung zur Ausbildung von Allenyliden-Komplexen **B**.<sup>[32]</sup> Die Reaktivität dieser Komplexe ist verglichen mit den Vinyliden-Komplexen um einiges erhöht, wodurch neben Allylalkoholen<sup>[33]</sup> auch eine Fülle an weiteren Nukleophilen (Alkohole,<sup>[34]</sup> Ketone,<sup>[35]</sup> Olefine,<sup>[36]</sup> etc.) unter Addition reagieren (Schema 1.8).



**Schema 1.8:** Mögliche Reaktionen von Vinyliden-Komplexen **A** (links) und Allenyliden-Komplexen **B** (rechts).<sup>[29]</sup>

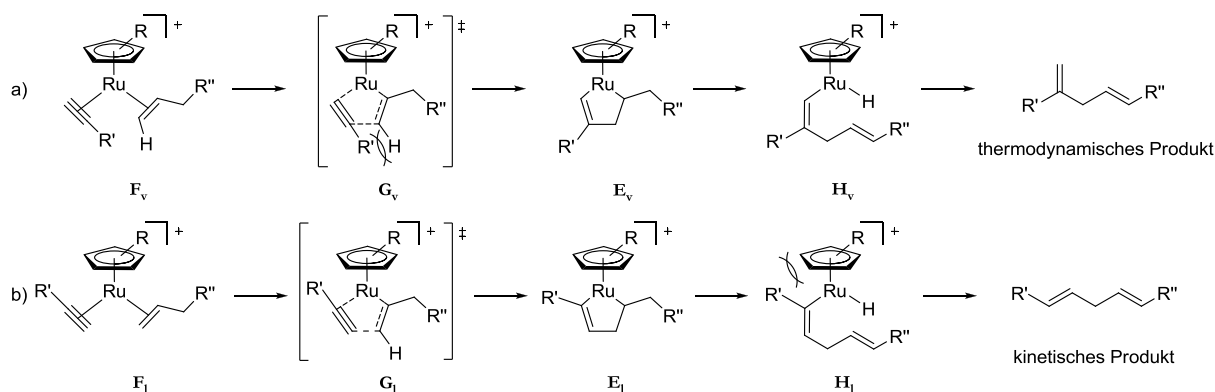
Bei Alkin-Alkin-Kupplungen werden Ruthenacyclopentadiene **C** als Schlüsselzwischenstufen angenommen (Schema 1.9). Diese können mit einer Vielzahl an ungesättigten Verbindungen (Alkine,<sup>[37]</sup> Olefine,<sup>[38]</sup> Diene,<sup>[39]</sup> etc.) über eine [2+2+2]-Cycloaddition umgesetzt werden. Es ist hinlänglich bekannt, dass aus endständigen Alkinen durch verschiedene Reaktionen Allene dargestellt werden können.<sup>[40]</sup> Werden diese in einer Kupplung mit Alkenen eingesetzt, so verläuft die Reaktion über ein Ruthenacyclopentan **D**. Durch  $\beta$ -Hydrideliminierung und anschließender reduktiver Eliminierung werden 1,3-Diene erhalten (Schema 1.9).<sup>[41]</sup> Kupplungen von Dienen mit Enolestern sollen ebenfalls über ein intermediär gebildetes Ruthenacyclopentan laufen, wobei zwei regioisomere 1,5-Diene aufgebaut werden.<sup>[42]</sup>



**Schema 1.9:** Mögliche Reaktionen von Ruthenacyclopentadiene **C** (links) und Ruthenacyclopentanen **D** (rechts).<sup>[29]</sup>

Sollen 1,4-Diene erzeugt werden, so geschieht dies klassisch über eine thermische Alder-En-Reaktion.<sup>[43]</sup> Aufgrund der drastischen Bedingungen ist die Anwendung für die Synthese komplexer Moleküle sehr begrenzt. Dieses Problem kann durch die Palladium-katalysierte intramolekulare Alken-Alkin-Kupplung von Eninen umgangen werden, die unter milden Bedingungen abläuft.<sup>[44]</sup> Intermolekulare Alken-Alkin-Kupplungen waren unter diesen Bedingungen allerdings nicht durchführbar. Durch Verwendung von Cp-Ru-Komplexen mit leicht dissoziierenden Liganden wie 1,5-Cyclooctadien oder Acetonitril ist es in den letzten Jahren gelungen auch intermolekulare Kupplungen von Alkenen mit Alkinen zu realisieren.<sup>[45]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass der Komplex  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  die größte Aktivität aufweist, was auf eine erhöhte Geschwindigkeit für den Austausch der Acetonitril-Liganden mit den Substraten zurückgeführt wird. Es wird angenommen, dass solche Reaktionen über die Ruthenacyclopentene **E<sub>1</sub>** bzw. **E<sub>v</sub>** verlaufen. Je nach gebildetem Metallazyklus können zwei Regioisomere erhalten werden. So entsteht aus **E<sub>1</sub>** das lineare (kinetische) und aus **E<sub>v</sub>** das verzweigte

(thermodynamische) 1,4-Dien.<sup>[45a,46]</sup> Dies kann durch sterische Wechselwirkungen, die an unterschiedlichen Stellen der Kupplung auftreten können, erklärt werden. In Schema 1.10 ist der postulierte Mechanismus der Alken-Alkin-Kupplung abgebildet.



**Schema 1.10:** Sterische Wechselwirkungen bei der Alken-Alkin-Kupplung.<sup>[45c]</sup>

Auf dem Reaktionsweg zum verzweigten Produkt treten sterische Wechselwirkungen bereits während der C-C-Knüpfung im Übergangszustand  $G_v$  auf, wohingegen sich diese bei der Bildung des linearen Produktes erst nach der  $\beta$ -Hydrideliminierung in der Zwischenstufe  $H_l$  ausbilden. Es wird angenommen, dass die Bildung der Ruthenacyclopentene ( $E_v$  und  $E_l$ ) schnell und reversibel erfolgt sofern die Sterik der Substrate dies zulässt. Aus diesem Grund wird für einfache (nichtfunktionalisierte, monosubstituierte) Substrate bevorzugt das verzweigte Isomer gebildet (CURTIN-HAMMETT-Situation).<sup>[45a]</sup> Da die einzelnen Schritte bis zur  $\beta$ -Hydrideliminierung reversibel verlaufen, kann durch Erhöhen der Geschwindigkeit der Eliminierung relativ zur Ruthenazyklusbildung das lineare Produkt überwiegen. Dies kann z. B. durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. So begünstigt DMF als Lösungsmittel die Bildung des verzweigten Isomers, während das schwach koordinierende Aceton zu einem großen Anteil an linearem Produkt führt.<sup>[46]</sup>

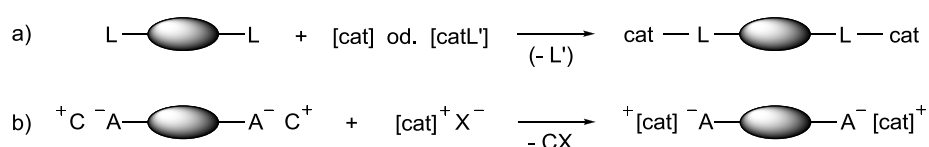
### 1.3 Immobilisierung von homogenen Katalysatoren

Während die bisher genannten Katalysatorsysteme alle in homogener Phase eingesetzt werden, beruhen die meisten industriell verwendeten Verfahren auf heterogenen Katalysatoren. Der große Vorteil dieser Systeme liegt in der einfachen Abtrennung des meist sehr kostspieligen Katalysators vom Produkt, was eine mehrfache Nutzung ermöglicht. Zusätzlich wird eine Verunreinigung der Produkte durch die oft toxischen Katalysatormaterialien verhindert. Gerade im Bereich von pharmazeutischen Produkten und Feinchemikalien muss eine Verunreinigung der

Produkte unterbunden werden, um die hohen Ansprüche für den Einsatz, z. B. in Medikamenten, zu gewährleisten. Der größte Nachteil solcher heterogener Systeme besteht oft im fehlenden Wissen über die Wirkungsweise des Katalysators. Da dessen Aktivität wie oben beschrieben von den Reaktionsbedingungen abhängig sein kann, ist es notwendig den Mechanismus der jeweiligen Reaktion zu verstehen, um die richtigen Bedingungen einstellen zu können. Die große Notwendigkeit der Aufklärung von mechanistischen Effekten in der heterogenen Katalyse zeigt der 2007 an ERTL verliehene Nobelpreis unter anderem für den großen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Ammoniaksynthese.<sup>[47]</sup>

Die Vorteile von homogenen Katalysatoren sind unter anderem milde Reaktionsbedingungen bei hoher Selektivität und Toleranz gegenüber Katalysatorgiften. Da diese Verbindungen meist in der gleichen Phase wie die Edukte und Produkte gelöst sind, gestaltet sich allerdings deren Abtrennung deutlich aufwendiger als bei heterogenen Systemen. Ein häufig verwendetes Verfahren ist die destillative Trennung der Produkte, was neben dem energetischen Aufwand auch eine hohe thermische Belastbarkeit des Katalysators voraussetzt.<sup>[48]</sup> Trotz der Nachteile werden homogene Katalysatoren neben der industriellen Synthese von Grundchemikalien (z. B. im SHOP-Prozess<sup>[49]</sup>) in mehreren Bereichen der Feinchemie eingesetzt.<sup>[50]</sup>

Die Immobilisierung homogener Katalysatoren stellt eine Möglichkeit dar, um die Vorteile beider katalytischer Varianten zu kombinieren. Hierbei werden die Katalysatoren durch Anbindung an einen festen Träger physikalisch oder chemisch adsorbiert, wodurch eine einfache Abtrennung und Rückgewinnung der Katalysatoren ermöglicht wird. Schema 1.11 zeigt zwei mögliche Verfahren zur Immobilisierung eines homogenen Katalysators. In den meisten Fällen wird die katalytisch aktive Spezies koordinativ über einen immobilisierten Liganden an das Trägermaterial gebunden (Schema 1.11, a). Hierbei wird unterschieden, ob der eingesetzte Komplex eine freie Koordinationsstelle bereitstellt oder ob ein Ligand L' substituiert wird. Im Falle von ionischen Katalysatoren bietet sich des Weiteren eine Salzeliminierungsreaktion an, um den Komplex durch elektrostatische Wechselwirkung an ein ionisches Trägermaterial zu binden (Schema 1.11, b).<sup>[51]</sup>



**Schema 1.11:** Strategien zur Katalysator-Immobilisierung: a) koordinative Bindung an das Trägermaterial über einen immobilisierten Liganden; b) Absorption eines kationischen Komplexes in einem ionischen Trägermaterial.<sup>[51]</sup>

Ein weiterer Ansatz um die Vorteile beider Verfahren zu vereinen ist die so genannte Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Katalysatoren. Hierbei wird ein hydrophiler Katalysator in der wässrigen Phase gelöst und kann entweder dort oder an der Phasengrenze zum

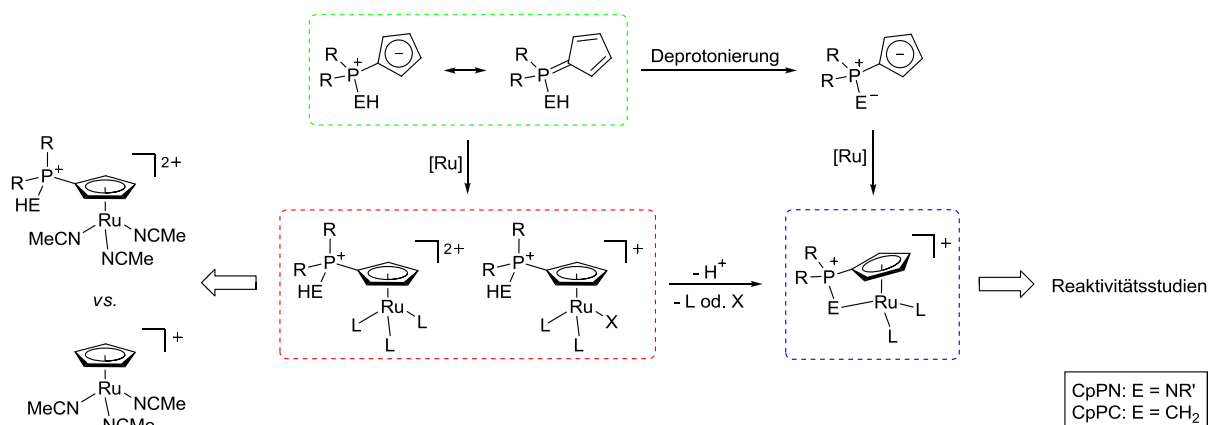
organischen Medium die katalytische Reaktion einleiten. Die Produkte können nach erfolgreicher Reaktion durch einfache Phasentrennung separiert werden.<sup>[52]</sup> Dieses Verfahren kann allerdings nicht bei einem wasserunverträglichen System eingesetzt werden. Ist die Polarität des wasserlöslichen Katalysators gering, so kann es zusätzlich zum Ausbluten (engl.: *leaching*) des Katalysators in die Produktphase kommen, was die Lebensdauer des Katalysators reduziert und das Produkt gleichzeitig verunreinigt. Um die Unverträglichkeit einiger Katalysatorsysteme gegenüber Wasser zu umgehen, können ionische Flüssigkeiten (engl.: *ionic liquids*, ILs) als polare Phase eingesetzt werden. Aufgrund der noch immer sehr hohen Kosten von ILs soll das Volumen an ionischer Flüssigkeit möglichst gering gehalten werden. Um dies zu ermöglichen, wurde das SILP-Konzept (engl.: *supported ionic liquid phase*) entwickelt.<sup>[53]</sup> Hierbei wird das System, bestehend aus Katalysator und ionischer Flüssigkeit (vgl. Schema 1.11, b), als dünner Film auf einem porösen Trägermaterial adsorbiert. Auf diese Weise wird ein Granulat erhalten, das in einem Festbettreaktor, vergleichbar mit heterogenen Katalysatoren, eingesetzt werden kann. Durch die Immobilisierung wird eine große Oberfläche generiert, was zu einer Erhöhung der Umsatzraten führt, da kurze Diffusionswege für den Stofftransport der unpolaren Edukte in der ionischen Flüssigkeit erzeugt werden.<sup>[53]</sup>



# 2 Aufgabenstellung

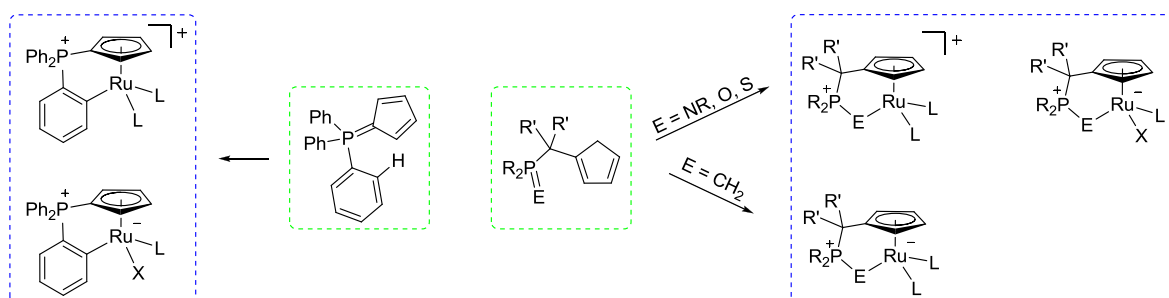
Die im Rahmen der eigenen Diplomarbeit gesammelten Erfahrungen im Bereich von Ruthenium-Komplexen der *P*-Amino-Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden (CpPN) sollten während der vorliegenden Arbeit vertieft und auf die basischeren *P*-Carbo-Cyclopentadienyliden-Phosphorane (CpPC) übertragen werden (Schema 1.12).<sup>[54]</sup> Durch Verwendung anionischer Liganden sollten *constrained-geometry*-Komplexe dargestellt sowie deren Stabilität und Reaktivität untersucht werden. Die Darstellung sollte entweder durch direkte Umsetzung deprotonierter Liganden mit Metall-Präkursoren oder schrittweise durch Präkoordination der zwitterionischen Liganden und anschließender Deprotonierung realisiert werden.

Durch Verwendung der Cyclopentadienyliden-Phosphorane als Neutralliganden sollten TROST-Katalysatoren mit einer ionischen Phosphonium-Gruppe am Cp-Ring der Form  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2\text{R}')(\text{NCMe})_3]^{2+}$  erhalten werden. Der kationische Substituent sollte als ionische Ankergruppe fungieren, um eine Immobilisierung in ionischen Flüssigkeiten zu ermöglichen. Hierdurch könnte ein Ausbluten des Katalysators in die Produktphase verhindert werden. Unter diesem Gesichtspunkt war vor allem der sterische und elektronische Einfluss der Phosphonium-Substituenten auf die Aktivität in C-C-Kupplungsreaktionen interessant.



Zusätzlich sollten CG-Komplexe des Rutheniums mit einer dreiatomigen Brücke dargestellt werden (Schema 1.13). Basierend auf CpPC-Liganden sollte dies durch *ortho*-Metallierung eines Phenylsubstituenten am Phosphor generiert werden. Eine weitere Möglichkeit könnte die Einführung einer  $\text{CR}_2$ -Gruppe zwischen Cp-Ring und Phosphoran-Einheit sein. Je nach

verwendeter Donorfunktion sollte es sich hierbei um mono- ( $E = \text{NR}, \text{O}, \text{S}$ ) oder dianionische ( $E = \text{CH}_2$ ) Ligandsysteme handeln, was sich auf die Stabilität und Reaktivität der entsprechenden Komplexe auswirken sollte.

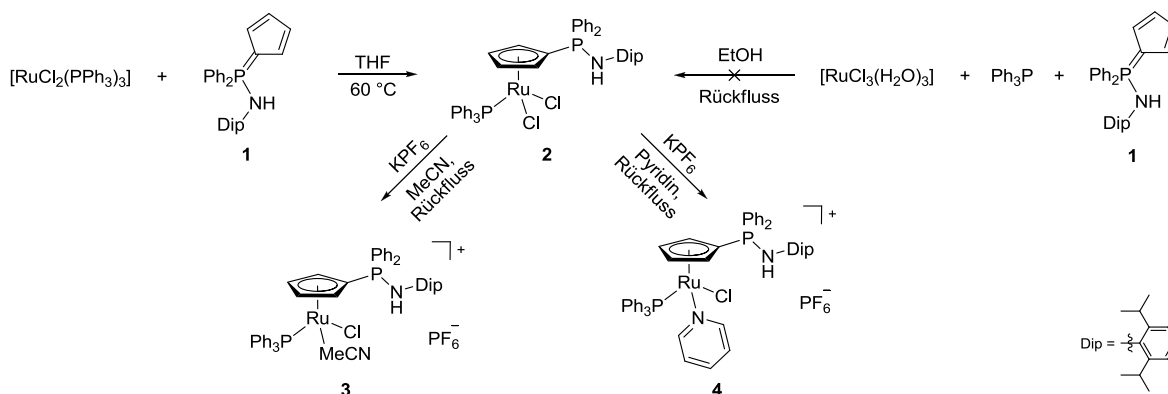


**Schema 1.13:** Geplante Syntheserouten zu CG-Komplexe des Rutheniums.

# 3 Ergebnisse und Diskussion

## 3.1 CpPN-Komplexe des Rutheniums

Im Zuge der eigenen Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass der starke  $\pi$ -Donorcharakter des Cp-Rings deprotonierter CpPN-Liganden bei der Umsetzung mit Ruthenium-Präkursoren stets die Bildung der entsprechenden ruthenocenartigen Sandwichkomplexe bewirkt.<sup>[54]</sup> Es wurde deswegen untersucht, ob sich Komplexe basierend auf protonierten CpPN-Liganden als Präkursoren für die Synthese von CG-Komplexen eignen. Durch Umsetzung des protonierten Liganden  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  in THF bei 60 °C konnte der neutrale Dichloridokomplex  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)]$  **2** in einer Ausbeute von 77% erhalten werden (Schema 1.14). Eine Umsetzung mit  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  in siedendem Ethanol in Anwesenheit eines Äquivalents  $\text{PPh}_3$  lieferte nur den Präkursor  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , der sich unter den gegebenen Bedingungen nicht zu **2** umsetzen ließ. Vergleichbare *in situ*-Reduktionen wurden bereits in der Synthese verschiedener Cp-basierter Halbsandwich-Komplexe eingesetzt, wobei Ethanol als Reduktionsmittel fungiert.<sup>[55]</sup> Durch Reaktion mit  $\text{KPF}_6$  in koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril und Pyridin konnte selektiv ein Chlorido-Ligand substituiert werden. Hierbei wurden die chiralen Komplexe der Form  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{PF}_6$  **3** (L = MeCN) und **4** (L = Pyridin) in 91% bzw. 78% Ausbeute isoliert.



**Schema 1.14:** Synthetischer Zugang zum Halbsandwich-Komplex **2** und dessen Derivatisierung.

Die Komplexe **2-4** wurden mittels NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Durch die Chiralität der Komplexe **3** und **4** spalten die Signale

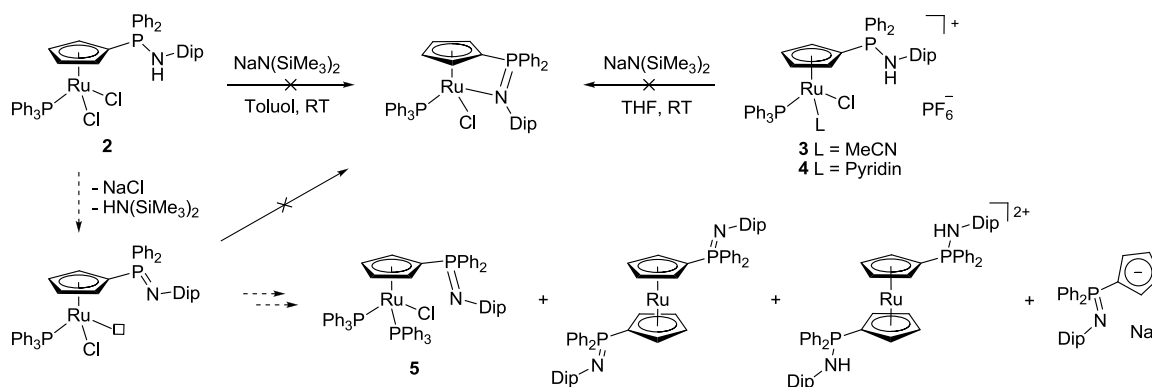
der Cp-Protonen und Kohlenstoffatome auf, wodurch für jedes Atom ein Signal erhalten wird. Die Komplexierung des protonierten Liganden **1** bewirkt eine Tieffeldverschiebung von ca. 8 ppm im Vergleich zum freien Liganden, wohingegen sich die Substitution des Chlorido-Liganden nur unwesentlich auf die chemische Verschiebung der jeweiligen Phosphoratome auswirkt (Tabelle 1.1). Für die Komplexe **3** und **4** wird im Vergleich zu **2** eine geringe Tieffeldverschiebung beobachtet, die sich auf den Ph<sub>3</sub>P-Liganden stärker auswirkt als auf das Phosphoratom des CpPN-Liganden. Ebenfalls tieffeldverschoben sind die Signale der Ph<sub>3</sub>P-Liganden im Vergleich mit Komplexen der Form [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-Aren)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>[56]</sup> ( $\delta_p \sim 25$  ppm). Das Signal der NH-Funktion konnte für alle Komplexe im tieferen Feld nachgewiesen werden.

**Tabelle 1.1:** Vergleich ausgewählter NMR-Daten der Verbindungen **1-4**.

Verbindung	<sup>31</sup> P-NMR (P <sup>V</sup> ) / ppm	<sup>31</sup> P-NMR (P <sup>III</sup> ) / ppm	<sup>1</sup> H-NMR (NH) / ppm
<b>1</b> <sup>a</sup>	28.9 <sup>[57]</sup>	-	4.53
<b>2</b> <sup>b</sup>	35.6	40.0	9.09
<b>3</b> <sup>b</sup>	36.7	45.4	8.20
<b>4</b> <sup>b</sup>	38.0	45.5	8.19

<sup>a</sup> in CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Die anschließende Deprotonierung der NH-Funktionalität der Komplexe **2-4** mit NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verlief in allen Fällen unselektiv (Schema 1.15). Bei der Reaktion von **2** konnte mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie neben weiteren Produkten hauptsächlich die Bildung von [RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **5** nachgewiesen werden. Durch den Vergleich der NMR-Verschiebungen konnten die zusätzlichen Produkte dem deprotonierten, freien Liganden ( $\delta_p = -0.9$  ppm<sup>[58]</sup>) sowie den ruthenocenartigen Komplexen mit deprotonierter ( $\delta_p = -13.5$  ppm<sup>[54]</sup>) und protonierter ( $\delta_p = 41.2$  ppm<sup>[54]</sup>) Phosphazenen-Funktion zugeordnet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Umsetzung im ersten Schritt ein Chlorido-Ligand substituiert wird.

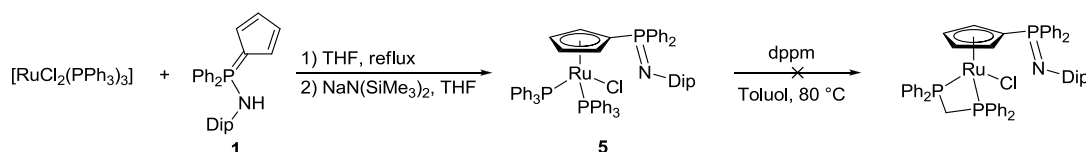


**Schema 1.15:** Umsetzungen der Komplexe **2, 3** und **4** mit NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und vermuteter Reaktionsweg der Reaktion von **2** (□ symbolisiert eine freie Koordinationsstelle am Rutheniumatom).

Die so generierte freie Koordinationsstelle wird anschließend anstatt von der Phosphazenen-Funktion von einem Phosphin-Liganden eines weiteren Äquivalents **2** abgesättigt. Daraufhin

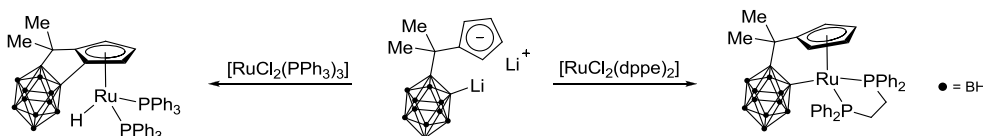
scheinen sich in den entstehenden Komplexfragmenten Folgereaktionen anzuschließen, um die ruthenocenartigen Komplexe zu generieren.

Die selektive Darstellung von  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]$  **5** konnte in einer Eintopfreaktion ausgehend von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  realisiert werden. Hierbei wurde der Ligand **1** im ersten Schritt präkoordiniert und anschließend mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  deprotoniert. Nach Absättigung der freien Koordinationsstelle am Ruthenium durch freies  $\text{PPh}_3$  konnte **5** in einer Ausbeute von 76% isoliert werden (Schema 1.16). Die anschließende Substitution der  $\text{PPh}_3$ -Liganden durch  $\text{dppm}$  (1,2-Bis(diphenylphosphino)methan) in Toluol verlief unselektiv.



**Schema 1.16:** Synthese von **5** und Reaktivität gegenüber  $\text{dppm}$ .

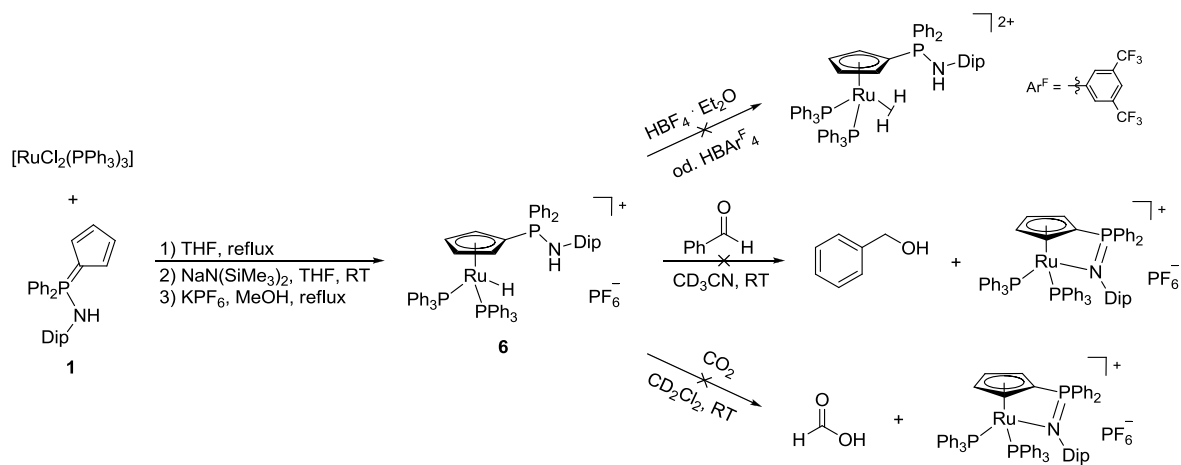
Für dianionische Cp-Carboranyl-Liganden konnte eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber unterschiedlichen phosphinbasierten Ruthenium-Präkursoren nachgewiesen werden (Schema 1.17).<sup>[59]</sup> Während bei der Verwendung von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  unter C-C-Kupplung des Liganden ein Hydrido-Komplex entsteht, kann mit  $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$  ( $\text{dppe}$  = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) die Bildung des gewünschten CG-Komplexes beobachtet werden. Dies wurde auf sterische Gründe zurückgeführt und auch für andere Phosphine (z. B.  $\text{PPh}_2(\text{OEt})$ ,  $\text{dppm}$ ) mit kleinerem Bisswinkel als  $\text{PPh}_3$  beobachtet.



**Schema 1.17:** Unterschiedliche Reaktivität von Ru-Phosphin-Präkursoren gegenüber Carboranylliganden (unten).<sup>[59]</sup>

Beim Erhitzen von **5** in Methanol mit  $\text{KPF}_6$  wurde unter Protonierung der Phosphazeneinheit der Hydrido-Komplex  $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  **6** erhalten.<sup>[54]</sup> Es wird angenommen, dass eine  $\beta$ -Hydrideliminierung einer Methoxy-Zwischenstufe zur Hydridbildung führt.<sup>[55b,60]</sup> Alternativ kann **6** auch über eine Eintopfreaktion basierend auf **1** und  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  in einer Gesamtausbeute von 81% dargestellt werden (Schema 1.18). Die Aminogruppe von **6** kann sowohl  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ( $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 4.78 ppm) als auch IR-spektroskopisch durch eine breite Bande ( $\tilde{\nu}$  =  $3296\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden. Das Hydridsignal weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Triplett ( $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = -10.8 ppm,  $^2J_{\text{HP}}$  = 34.7 Hz) und eine IR-Bande bei  $1923\text{ cm}^{-1}$  (Streckschwingung  $\nu(\text{Ru-H})$ <sup>[6b,61]</sup>) auf.

Ähnliche Ruthenium-Hydrido-Verbindungen mit intramolekular an einen Cp-Liganden gebundener acider NH- oder OH-Funktionalität,  $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{NHMe}_2)(\text{dppm})]\text{BF}_4$  ( $n = 2, 3$ )<sup>[16]</sup> und  $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_2\text{Tol}_2\text{OH})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[20b]</sup>, wurden bereits in der Hydrierung von  $\text{CO}_2$ , Aldehyden und Ketonen eingesetzt. Aus diesem Grund wurde die Reaktivität von **6** gegenüber  $\text{CO}_2$  und Benzaldehyd untersucht (Schema 1.18). Zusätzlich wurde die Protonierung von **6** mit unterschiedlichen Fluoroborsäuren ( $\text{HBF}_4$  und  $\text{HAr}^{\text{F}}_4$ ;  $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) untersucht.

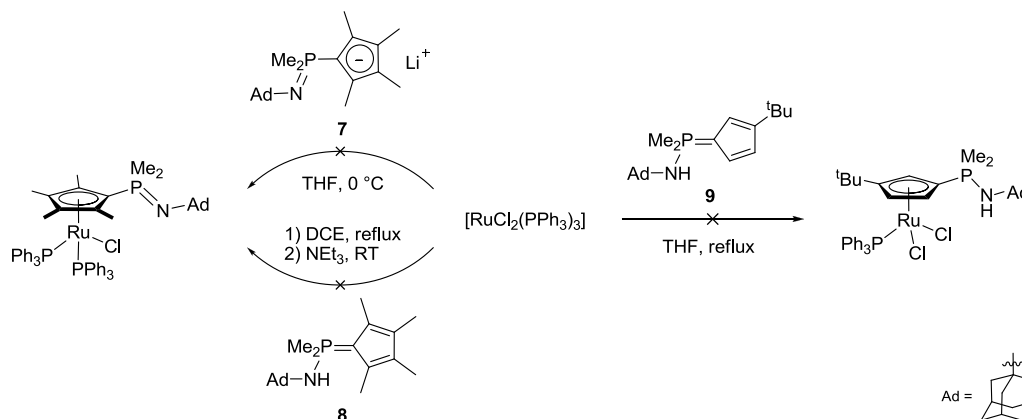


**Schema 1.18:** Synthese und Reaktivitätsstudien von  $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  **6**.

Die Hydrierungsreaktionen von  $\text{CO}_2$  und Benzaldehyd mit dem Hydrido-Komplex **6** waren nicht zielführend. Bei der Reaktion mit trockenem  $\text{CO}_2$  konnte NMR-spektroskopisch nur die Ausgangsverbindung detektiert werden. Ebenso wurde keine Reaktion bei der Umsetzung mit Benzaldehyd in  $\text{CD}_3\text{CN}$  über einen Zeitraum von mehreren Tagen beobachtet. Bei Erhöhen der Reaktionstemperatur auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  konnte nur eine Zersetzung von **6** beobachtet werden.

Bei der Protonierung von Hydrido-Komplexen konnte bereits mehrfach die Bildung von nichtklassischen  $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexen beobachtet werden, die in Lösung mit klassischen Dihydrido-Komplexen im Valenzgleichgewicht vorliegen können.<sup>[62]</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Protonierung von Komplexen der Form  $[\text{CpRuH}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\delta_{\text{H}} = -7.9$  ppm) zu einer Tieffeldverschiebung (ca. 4 ppm) des Hydrid-Signals führt.<sup>[63]</sup> Nach der Umsetzung von **6** mit  $\text{HBF}_4$ -Etherat in  $\text{THF-d}^8$  wurde das Hydrid-Signal ( $\delta_{\text{H}} = -10.8$  ppm) nicht mehr beobachtet. Ein neues Signal in dem für  $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexe beschriebenen Bereich wurde nicht gefunden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wies mit 22 Signalen auf eine Zersetzung des Komplexes hin. Die Reaktion mit  $\text{HAr}^{\text{F}}_4$  verlief deutlich langsamer. Nach 24 h bei Raumtemperatur konnte hauptsächlich der Ausgangskomplex nachgewiesen werden. Neben diesem wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei neue Triplets bei  $-7.23$  ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 23.8$  Hz) und  $-6.43$  ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 23.7$  Hz) geringer Intensität identifiziert.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch konnte ein Produktgemisch (12 Signale) nachgewiesen werden.

Nach den positiven Erfahrungen in der Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , sollte dieser Präkursor für Reaktionen anderer CpPN-Liganden Verwendung finden. Hierbei kamen die in Schema 1.19 abgebildeten literaturbekannten Liganden<sup>[1a,1c]</sup> **7-9** zum Einsatz.



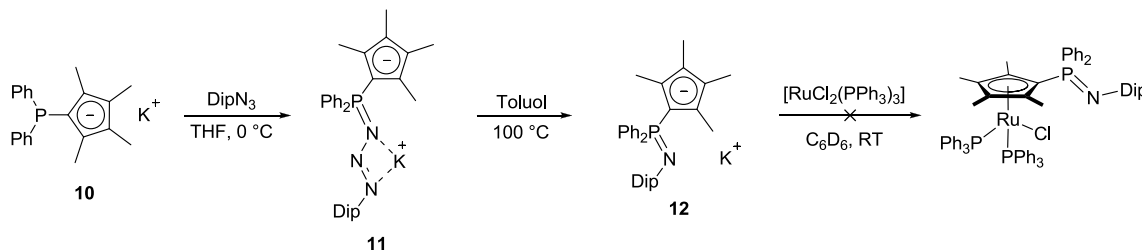
**Schema 1.19:** Reaktivität der Liganden **7-9** gegenüber  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .

Bei der Umsetzung des deprotonierten CpPN-Liganden  $[\text{Me}_2\text{P}(\text{NAd})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{Li}$  **7** sowohl in THF bei 0 °C als auch in Toluol bei -10 °C wurde jeweils ein Produktgemisch erhalten. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob der protonierte Ligand  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NHAd})\text{C}_5\text{Me}_4$  **8** eine selektive Reaktion ermöglicht. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte nach einem Tag unter Rückfluss eine vollständige Umsetzung des Ruthenium-Präkursors beobachtet werden. Neben freiem  $\text{Ph}_3\text{P}$  (-5.2 ppm) wurden allerdings acht weitere Signale detektiert. Auf die nachfolgende Deprotonierung mit  $\text{NEt}_3$  wurde aufgrund dieses unselektiven Reaktionsverlaufs verzichtet. Bei der Reaktion von Ligand  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NHAd})\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}$  **9** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  in siedendem THF konnten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nach zweieinhalb Stunden neben freiem  $\text{Ph}_3\text{P}$  nur zwei Signale signifikanter Intensität (18.3, 45.0 ppm) beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen lagen im Bereich des analogen Komplexes  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)]$  **2**.<sup>1</sup> Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mehrfach mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, um freies  $\text{Ph}_3\text{P}$  zu entfernen. Eine weitere  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse des Produktes ergab neun Signale, was auf eine Zersetzung des Komplexes hinweist. Mittels ESI-MS konnte allerdings ein rutheniumhaltiges Fragment  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{BuPMe}_2\text{NAd})(\text{PPh}_3)_2]^+$  (8%, 958.3379) nachgewiesen werden.

Aufgrund der unselektiven Reaktionen der Liganden **7-9** wurde versucht einen zu  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1** ähnlichen Liganden mit höherem Elektronenreichtum darzustellen. Hierzu wurde der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring von **1** durch einen  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Ring substituiert, wodurch der bis dato neue

<sup>1</sup> Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms des koordinierten CpPN-Liganden **9** ist im Vergleich mit Komplex **2** tieffeldverschoben. Dies kann auf den elektronenreicheren Charakter von **9** zurückgeführt werden.

Ligand  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K}$  **12** erhalten wurde (Schema 1.20). Als Syntheseroute wurde die von ELFFERDING etablierte „anionische STAUDINGER-Reaktion“ angewendet.<sup>[58]</sup> Im ersten Schritt konnte das Kaliumsalz  $[\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{K}$  **10** in 74%iger Ausbeute über die Umsetzung des *in situ* generierten Phosphins  $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{H}$ <sup>[64]</sup> mit Benzylkalium in THF isoliert werden. Die NMR-spektroskopischen Daten sind vergleichbar mit den ähnlichen Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{Li}$ <sup>[64]</sup> und  $[\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{Ti}$ .<sup>[65]</sup>



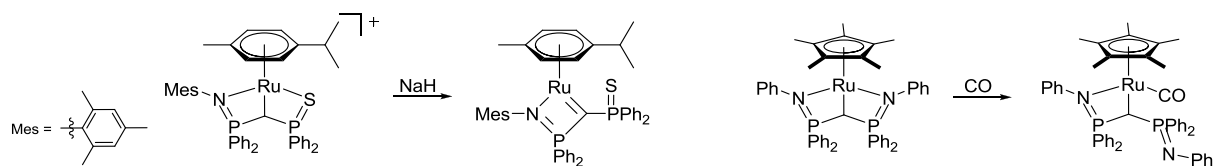
**Schema 1.20:** Syntheseroute zur Darstellung von Ligand **12** und Umsetzung mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ; aus Übersichtsgründen sind die THF-Moleküle der Verbindungen **10** und **11** nicht abgebildet.

Das Kaliumsalz **10** wurde als Etherat mit THF erhalten, was mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Die anschließende Umsetzung mit  $\text{DipN}_3$  in THF ergab das Phosphazid  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}_3\text{Dip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K}$  **11**, das ebenfalls als Etherat isoliert wurde. Hinweise auf die Struktur von **11** konnten zusätzlich zur Elementaranalyse NMR-spektroskopisch durch die fehlenden Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen für den Dip-Rest gefunden werden. Ein weiteres Indiz ist die chemische Verschiebung des Phosphoratoms ( $\delta_{\text{P}}$  (Pyridin- $\text{d}^5$ ) = 17.3 ppm), die mit Vergleichsverbindungen übereinstimmt.<sup>[58]</sup> **11** kann entweder nach Isolierung oder direkt *in situ* in Toluol bei 100 °C unter Abspaltung von molekularem Stickstoff in moderaten Ausbeuten (65%) zu  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K}$  **12** umgesetzt werden. Im Vergleich zu **11** weist die chemische Verschiebung des Phosphoratoms von **12** mit -4.3 ppm (THF- $\text{d}^8$ ) eine Hochfeldverschiebung auf. Die anschließende Komplexierung von **12** durch die Umsetzung mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  in einer Mikro-Reaktion (LM:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) verlief unselektiv. Ein vollständiger Umsatz des Präkursors wurde zwar nach vier Tagen beobachtet, jedoch wurden neben freiem  $\text{Ph}_3\text{P}$  20 weitere Signale unterschiedlicher Intensitäten erhalten. Mittels ESI-MS konnte allerdings ein zu dem gewünschten Komplex passendes Fragment  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]^+$  (10%, 1106.3692) gefunden werden. Aufgrund der langsamen und doch unselektiven Reaktion von **12** wurde die entsprechende Reaktion mit dem protonierten Liganden nicht untersucht.

Da mit den verschiedenen CpPN-Liganden keine erfolgreiche Synthese entsprechender *constrained-geometry*-Komplexe zugänglich war, liegt die Vermutung nahe, dass die Donorfähigkeit der Phosphazenen-Funktion im Vergleich mit der Basizität des Cp-Liganden zu gering ausfällt. Hierdurch wurden entweder nur die entsprechenden ruthenocenartigen Komplexe oder Produktgemische erhalten. Ein Hinweis hierauf geben Pinzetten-Liganden, bei denen eine



Koordination von sowohl einer Phosphazen-Funktion als auch einer in direkter Nähe zum Phosphoratom gelegener Alkylspezies beschrieben wurde (Schema 1.21).<sup>[66]</sup>

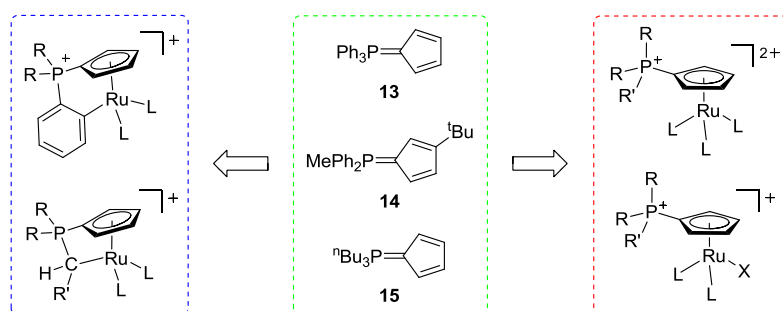


**Schema 1.21:** Iminophosphoranbasierte Pinzetten-Ru-Komplexe und deren Reaktivität.<sup>[66]</sup>

Hierbei werden die Donorstärke der Iminophosphorane und damit die Stabilität der Komplexe durch die Chelatisierung und formale Delokalisierung der Ladung erhöht. Die Koordination der dritten Phosphanyl-Donorfunktion konnte nur durch starke  $\sigma$ -Donoren/ $\pi$ -Akzeptoren wie Carbene oder CO unterbunden werden.<sup>[66]</sup> Aus diesem Grund wurde untersucht, ob die Synthese von CG-Komplexen durch Verwendung der basischeren *P*-Carbo-Cyclopentadienyliden-Phosphoranen (CpPC) möglich ist.

## 3.2 CpPC-Komplexe des Rutheniums

Die in diesem Teil der Arbeit verwendeten CpPC-Liganden **13**,<sup>[67]</sup> **14**<sup>[68]</sup> und **15**<sup>2</sup> sind in Schema 1.22 abgebildet und weisen eine kontinuierliche Substitution der Phenyl-Gruppen von  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** durch aliphatische Reste auf. Durch die *ortho*-Metallierung einer Phenyl-Gruppe von **13** sollte ein weniger gespanntes Komplexfragment erhalten werden als bei der Deprotonierung von **14** oder **15**. Hierdurch sollten verschiedene *constrained-geometry*-Komplexe darstellbar sein. Werden die Phosphorane als Neutralliganden eingesetzt, sollten Halbsandwich-Komplexe mit ionischer Phosphonium-Ankergruppe entstehen. Die dikationischen Komplexe der Form  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2\text{R}')(\text{NCMe})_3]^{2+}$  sollten auf ihre Reaktivität in C-C-Kupplungsreaktionen untersucht und mit dem TROST-Katalysator  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  verglichen werden.



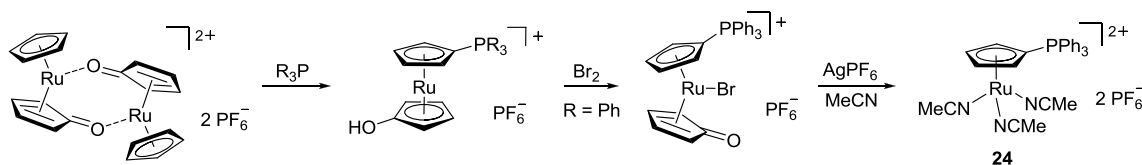
**Schema 1.22:** In dieser Arbeit verwendete CpPC-Liganden und geplante Struktur motive.

Seit der ersten Synthese von  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** im Jahr 1956<sup>[67]</sup> wurde das Phosphoran vermehrt als Neutralligand in Metall-Komplexen eingesetzt. Hierbei wurden meist Carbonyl- oder Metallocen-Komplexe einer Vielzahl von Übergangsmetallen (Gruppe 4,<sup>[69]</sup> Gruppe 5,<sup>[70]</sup> Gruppe 6,<sup>[71]</sup> Gruppe 7,<sup>[72]</sup> Gruppe 8,<sup>[73]</sup> Gruppe 9,<sup>[74]</sup> Gruppe 10<sup>[75]</sup>) dargestellt, in denen der Ligand vergleichbar mit dem Cyclopentadienyl-Liganden über eine  $\eta^5$ -Koordination an das Metallzentrum bindet.

Im Falle von Ruthenium konnten vergleichbare Struktur motive hauptsächlich *in situ* durch Reaktion eines Phosphins mit  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{O})_2]\text{PF}_6$  synthetisiert werden.<sup>[76]</sup> Hierbei reagiert das Phosphin als Nukleophil, wobei der  $\eta^4$ -gebundene Cyclopentadienon-Ring ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ ) zum  $\eta^5$ -gebundenen Hydroxycyclopentadienyl-Ring reduziert wird. Durch weitere Umsetzungen konnte auf diese Weise auch der Halbsandwich-Komplex  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24** dargestellt werden (Schema 1.23).<sup>[77]</sup> Eine generelle Synthese für Halbsandwich-Komplexe der Form  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PR}_2\text{R}')(\text{NCMe})_3]^{2+}$  ist hiermit allerdings nicht gegeben, da abhängig von den Resten am Phosphin unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten werden.<sup>[76]</sup> **24** kann nach

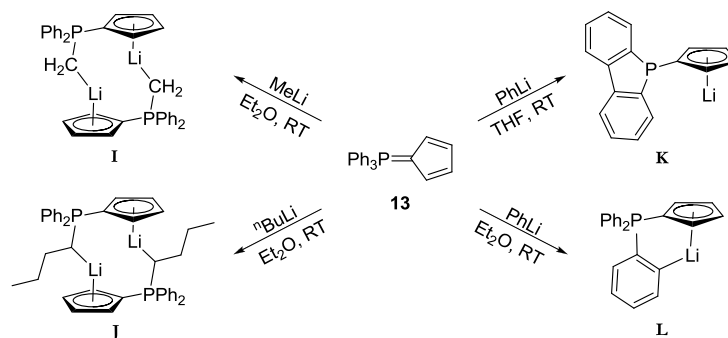
<sup>2</sup> Die Synthese von **15** wird in Kapitel II beschrieben.

diesem Syntheseprotokoll in insgesamt sechs Stufen, ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Präkursor  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ , in einer Gesamtausbeute von 39% erhalten werden.<sup>[78]</sup>



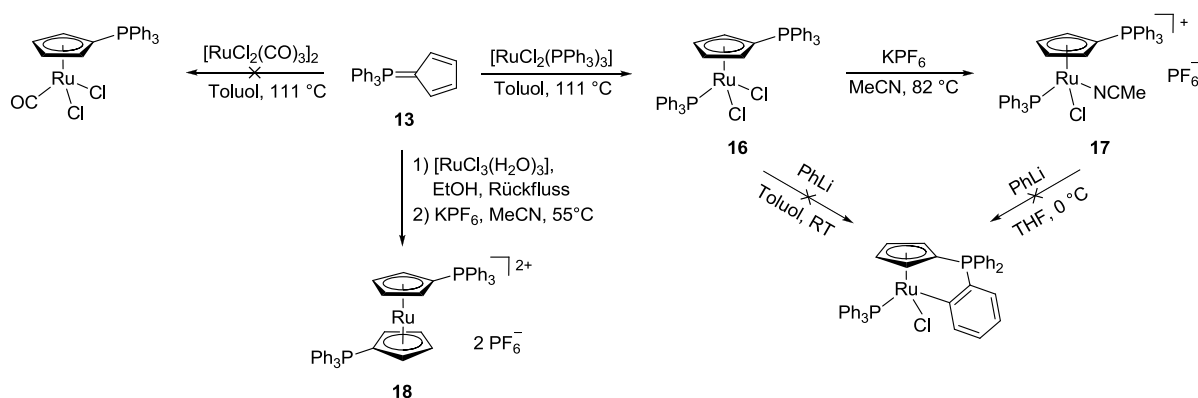
**Schema 1.23:** Nukleophile Addition von Phosphinen an  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{O})]^{2+}$ <sup>[76]</sup> und die Synthese von **24**.<sup>[77]</sup>

Die ersten CG-Lanthanoid-Komplexe, in denen **13** in einem  $\eta^5\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodus das jeweilige Metall koordiniert, konnten von THOMAS etabliert werden.<sup>[79]</sup> Die *ortho*-Metallierung eines Phenylrings wurde hierbei *in situ* durch eine Alkaneliminierung erzielt. Die Darstellung über eine Salzeliminierung scheiterte an der unselektiven Deprotonierung von **13** mit verschiedenen Lithiumbasen (Schema 1.24). Bei der Reaktion mit MeLi und <sup>n</sup>BuLi wurden die Lithio-Alkyldiphenylphosphorane **I** und **J** erhalten. Dies zeigt eine Konkurrenzreaktion zwischen *ortho*-Metallierung und nukleophiler Substitution eines Phenyl-Rings auf. Aus diesem Grund stellt PhLi die Lithiumbase der Wahl dar, die jedoch in polaren Lösungsmitteln wie THF unter Reduktion das lithiierte Phosphin **K** bildet. In Et<sub>2</sub>O konnte die Zielverbindung **L** mit einem maximalen Umsatz von 82% erhalten werden.<sup>[79]</sup>



**Schema 1.24:** Von THOMAS durchgeführte Lithiierungsversuche an **13**.<sup>[79]</sup>

Da die *ortho*-Metallierung von  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** nicht selektiv verläuft, sollte **13** als Neutralligand präkoordiniert und anschließend eine Phenyl-Gruppe mit PhLi deprotoniert werden. Analog zum CpPN-Liganden  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1** konnte der entsprechende Halbsandwich-Komplex  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  **16** nach Umsetzung von **13** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  in Toluol unter Rückfluss in einer Ausbeute von 82% erhalten werden. Durch Substitution eines Chlorido-Liganden mit  $\text{KPF}_6$  in MeCN konnte **16** ebenfalls in 82%iger Ausbeute in den chiralen Komplex  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  **17** überführt werden (Schema 1.25). Die Substitution des zweiten Chlorido-Liganden war unter diesen Bedingungen nicht möglich.



**Schema 1.25:** Umsetzungen von **13** mit Ru-Präkursoren und Versuch der *ortho*-Metallierung von **16** und **17**.

Die anschließende *ortho*-Metallierung mit PhLi verlief mit beiden Komplexen unselektiv. Bei der Umsetzung von **16** in Toluol konnte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben fünf Signalen auch freier Ligand ( $\delta_{\text{p}} = 12.6$  ppm, 29%) nachgewiesen werden, was auf eine Zersetzung des Komplexes hindeutet. Wurde **17** mit PhLi in THF bei 0 °C zur Reaktion gebracht, wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ein Produktgemisch (neun Signale im Bereich von 0-74 ppm) detektiert.

Die Synthese des zu **16** analogen Carbonyl-Komplexes  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{CO})]$  durch Reaktion von **13** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$  verlief weder in Toluol noch in THF selektiv. Während in THF sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 66 °C ein Produktgemisch mit mindestens sechs Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erhalten wurde, verlief die Reaktion in siedendem Toluol selektiver. Hierbei wurde ein Hauptprodukt (50 %) mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{p}} = 23.9$  ppm erhalten. Neben diesem konnten drei weitere Signale geringerer Intensität (<10%) nachgewiesen werden. Als Hauptverunreinigung wurde nicht umgesetzter Ligand (32%) beobachtet, der sich auch durch längere Reaktionsführung nicht weiter umsetzen ließ. Eine Aufreinigung des Produktgemisches durch Umkristallisation aus Toluol oder Heißextraktion mit Hexan war nicht erfolgreich.

Das funktionalisierte Ruthenocen  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$  **18** wurde durch *in situ* Reduktion von  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  in siedendem Ethanol unter Anwesenheit von zwei Äquivalenten **13** und anschließendem Anionenaustausch mit  $\text{KPF}_6$  dargestellt (Schema 1.25). **18** sollte als Vergleichsverbindung dienen, da bei der Synthese von  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$  ausgehend von  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  neben dem gewünschten Komplex auch ein nicht unerheblicher Anteil an Ruthenocen erhalten wurde.<sup>[80]</sup> Da Ligand **13** elektronenreicher als der Benzol-Ligand ist, ist prinzipiell denkbar, dass bei der Synthese der entsprechenden gemischten Sandwich-Komplexe ebenfalls als Nebenprodukt das funktionalisierte Ruthenocen entsteht, das aufgrund der gleichen Ladung schwer vom gewünschten Komplex abzutrennen wäre. **18** konnte in einer moderaten Ausbeute von 59% isoliert werden. Die Ausbeute wird durch die teilweise Protonierung des

Liganden durch das bei der Reduktion entstehende HCl geschmälert. Dies wurde auch bei dem CpPN-Liganden  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1** beobachtet. In einer analogen Reaktion wurde der Sandwichkomplex  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})_2]\text{Cl}_2$  in einer Ausbeute von 63% erhalten.<sup>[54]</sup> Der vor dem Anionenaustausch vorliegende Dichloridokomplex **18Cl<sub>2</sub>** kann ebenfalls isoliert werden, weist aber im Vergleich zu **18** kaum Unterschiede auf. Einzig die Löslichkeit von **18** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder DCM geringer. Die chemischen Verschiebungen von **18** sind vergleichbar mit  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Me})_2][\text{BF}_4]_2$ .<sup>[81]</sup>

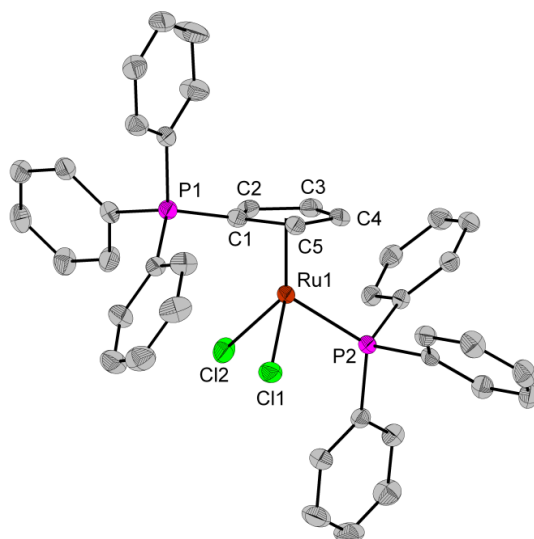
Die Komplexe  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  **16** und  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})][\text{PF}_6]$  **17** wurden mittels NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Vergleichbar mit den CpPN-basierten Halbsandwich-Komplexen bewirkt die Komplexierung von **13** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung ähnlicher Größenordnung (ca. 9 ppm). Durch die Substitution eines Chlorido-Liganden mit MeCN wird in Komplex **17** wiederum ein Chiralitätszentrum am Ruthenium erhalten. Hierdurch spalten die Signale der Cp-Protonen und Kohlenstoffatome auf, wodurch für jedes Atom jeweils ein Signal erhalten wird. Im Vergleich mit Komplexen der Form  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Aren})(\text{PPh}_3)]$ <sup>[56]</sup> ( $\delta_{\text{p}} \sim 25$  ppm, abhängig von den Substituenten am Aren-Liganden) tritt der Ph<sub>3</sub>P-Ligand in **16** tieffeldverschoben ( $\delta_{\text{p}} = 39.0$  ppm) auf, was auf den elektronenreicheren Charakter des CpPC-Liganden zurückgeführt werden kann. Der gleiche Effekt wird beim Vergleich von **17** ( $\delta_{\text{p}} = 45.0$  ppm) mit Komplexen der Form  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-Aren})(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]^+$  ( $\delta_{\text{p}} \sim 37$  ppm) beobachtet.<sup>[56a,56b]</sup>

Durch langsame Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine konzentrierte DCM-Lösung von **16** konnten bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **16** ist zusammen mit ausgewählten Strukturparametern in Abbildung 1.1 dargestellt.

Die C-C-Bindungsabstände des Cp-Ringes sind vergleichbar mit ähnlichen Komplexen  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{OH})]\text{PF}_6$ <sup>[76b]</sup> oder  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{14}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)]$ .<sup>[73a]</sup> Dies wird auch für die C1-P1- und durchschnittlichen (engl.: *average, av.*) Ph-P1- Abstände beobachtet. Die Winkel C1-P-Ph sind nur geringfügig kleiner (0.3°) als in den Vergleichsverbindungen, wohingegen die Ph-P-Ph Winkel um diesen Betrag größer sind.

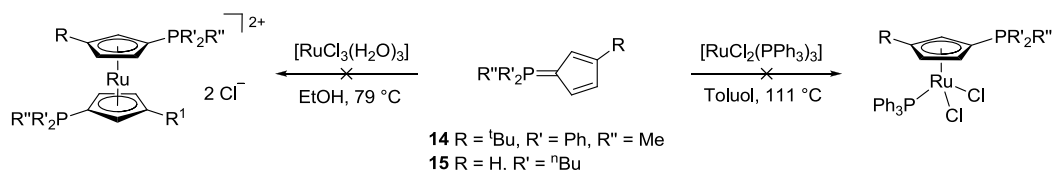
Der C<sub>Cp,i</sub>-Ru-Abstand liegt mit 1.789 Å zwischen den Abständen, die für  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}_3)]$ <sup>[82]</sup> (1.703 Å) beziehungsweise  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[83]</sup> (1.847 Å) gefunden wurden. Dies kann auf die Basizität des Phosphoran-Liganden zurückgeführt werden, die zwischen der des Benzol-Rings und der des Cp-Anions liegt. Der P2-Ru-Abstand ist mit 2.302(1) Å etwas kürzer als in den Vergleichsverbindungen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 2.364 Å<sup>[82]</sup>; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>: 2.336 Å<sup>[83]</sup>). Die Ru-Cl-Bindungen liegen mit 2.427(1) Å bzw. 2.432(1) Å ebenfalls zwischen dem Aren-

Komplex  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}_3)]$ : 2.409 Å) und dem Cp-Komplex  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ : 2.453 Å).



**Abbildung 1.1:** Molekülstruktur von **16**. Ein zusätzliches DCM-Molekül ist aus Übersichtsgründen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-P1: 1.763(3); Ph-P1 *av.* 1.801; C1-C2: 1.430(5); C2-C3: 1.421(4); C3-C4: 1.418(5); C4-C5: 1.424(4); C5-C1: 1.458(4); C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub> *av.* 1.430; C<sub>Cp,i</sub>-Ru: 1.789; C1-P-Ph *av.* 109.4; Ph-P-Ph *av.* 109.5.

Während selektive Reaktionen für die Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  beobachtet wurden, verliefen diese mit den elektronenreicheren Liganden  $\text{MePh}_2\text{PC}_5\text{H}_3^t\text{Bu}$  **14** und  $^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **15** unselektiv (Schema 1.26). Bei der Umsetzung mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  konnten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nur Produktgemische mit bis zu sieben Signalen beobachtet werden. Im ESI-Massenspektrum konnten neben den gewünschten Komplexen Hinweise auf die Entstehung kationischer Komplexe der Form  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\text{PPh}_3)_2]^+$  gefunden werden. Eine Trennung der Produkte mittels Extraktion oder Umkristallisation war nicht erfolgreich.



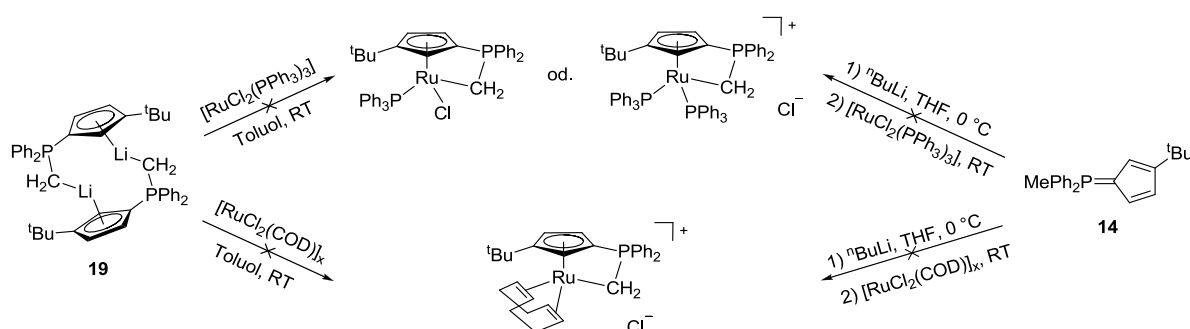
**Schema 1.26:** Versuch der Umsetzung von **14** und **15** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Die *in situ* Reduktion von  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  in Ethanol unter Bildung der jeweiligen ruthenocenartigen Komplexe konnte auf die basischeren Liganden **14** und **15** nicht übertragen werden. Das gewünschte Produkt konnte zwar mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden, allerdings entstand neben weiteren Produkten primär das Phosphonium-Salz des jeweiligen Liganden, was mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-MS nachgewiesen werden konnte. Es kann davon ausgegangen werden, dass das bei der Reduktion entstehende HCl die

Liganden protoniert, was eine Koordination an Ruthenium verhindert. Die Reaktion des *in situ* generierten Aldehyds (Ethanal) mit den Liganden in einer WITTIG-Reaktion ist ebenfalls denkbar.<sup>[84]</sup> In einer Testreaktion von **14** mit Butanal in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF-d<sup>8</sup> (10:1) unter Zusatz von 1.5 Äquivalenten Lithiumchlorid konnte zwar keine Reaktion beobachtet werden, allerdings ist bekannt, dass Ruthenium in der Lage ist die WITTIG-Reaktion zu katalysieren.<sup>[85]</sup> Eine Synthese der ruthenocenartigen Komplexe ausgehend von Ru(II)-Präkursoren wurde nicht untersucht.

Auch die Versuche zur Darstellung von CG-Komplexen basierend auf **14** oder dem lithiierten Liganden [(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu)Li]<sub>2</sub> **19**<sup>[68]</sup> ergaben nicht die gewünschten Produkte. Da die selektive Präkoordination von **14** mit [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] nicht erfolgreich verlief, wurde untersucht, ob die Reaktion des lithiierten Liganden direkt den gewünschten CG-Komplex bildet (Schema 1.27). Die schrittweise Reaktion basierend auf der *in situ* Deprotonierung von **14** mit <sup>n</sup>BuLi und anschließender Umsetzung mit [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] verlief sowohl in THF als auch in Toluol äußerst unselektiv und ergab bis zu 14 Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum. Die Nebenreaktion von überschüssigem <sup>n</sup>BuLi mit dem Präkursor ist denkbar. Um eine stöchiometrische Reaktion zu garantieren, wurde das Lithiumsalz **19** vor der Umsetzung mit dem Ruthenium-Präkursor isoliert und anschließend in Toluol mit [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] zur Reaktion gebracht. Hierbei konnten ESI-massenspektrometrisch die Fragmente [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>BuPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>))(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>BuPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>))(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> in Spuren nachgewiesen werden, was auf die Existenz des kationischen CG-Komplexes hinweist. Allerdings fehlten die erwarteten zwei Dubletts im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.<sup>[86]</sup>

Unabhängig vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur verliefen auch die Umsetzungen von [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>x</sub> mit [(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu)Li]<sub>2</sub> **19** unselektiv. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch wurden, sowohl bei Verwendung von **19** als Reinstoff als auch durch *in situ*-Generierung, mindestens vier Signale beobachtet.

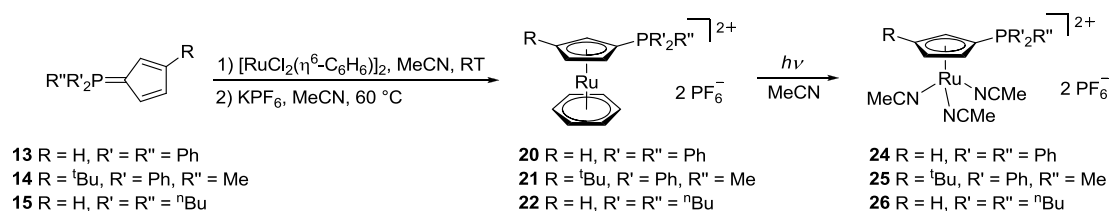


**Schema 1.27:** Versuche zur Darstellung von CG-Komplexen basierend auf Ligand **14**.

Aufgrund der bedeutenden Position des von TROST etablierten Katalysators [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(NCMe)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>, wurde dessen Synthese in den letzten Jahren mehrfach optimiert.<sup>[80,87]</sup> Die Darstellung verläuft in den meisten Fällen über die Photolyse eines gemischten Sandwich-

Komplexes der Form  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-Aren})]\text{PF}_6$  in Acetonitril. Diese Syntheseroute wurde auch für die Umsetzungen der Cyclopentadienyliden-Phosphorane **13-15** verfolgt. Die gemischten Sandwich-Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$  **20-22** wurden für alle drei Phosphorane in Ausbeuten zwischen 74% und 95% durch Umsetzung der Liganden **13-15** mit  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  und anschließendem Anionenaustausch mit  $\text{KPF}_6$  erhalten (Schema 1.28). Die Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$  mit  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** verlief ebenfalls selektiv und lieferte in 93%iger Ausbeute  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]\text{Cl}_2$  **23**. Da im folgenden Schritt der Aren-Ligand photolytisch substituiert werden soll, bietet sich die Verdrängung von *p*-Cymol aufgrund des hohen Siedepunktes von 177 °C<sup>[88]</sup> nicht an.

Im Vergleich hierzu war für die Darstellung analoger Komplexe der CpPN-Liganden eine modifizierte Synthesevorschrift notwendig. Aufgrund der höheren Acidität der NH-Funktionalität des Liganden  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1** musste  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  als Protonendonator zugefügt werden, um eine Deprotonierung unter Bildung des entsprechenden Phosphazenen-Komplexes  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$  zu vermeiden. Dieser konnte anschließend durch Deprotonierung mit Triethylamin selektiv dargestellt werden.<sup>[54]</sup>

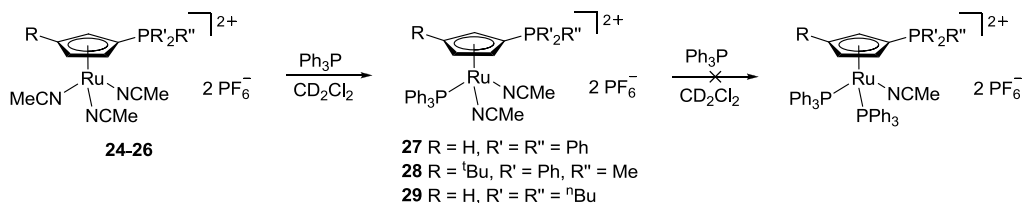


**Schema 1.28:** Synthese der Halbsandwich-Komplexe **20-22** und deren Photolyse.

Die Photolyse (Mitteldruck-Hg-Lampe; TQ 150, Fa. HERAEUS) der Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$  **20-22** in Acetonitril lieferte die entsprechenden Halbsandwich-Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24-26** ebenfalls in Ausbeuten zwischen 83% und 87% (Schema 1.28). Die Komplexe **24-26** sind gut löslich in (mäßig) polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril und Dichlormethan und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Kohlenwasserstoffen. Die gemischten Sandwich-Komplexe **20-22** hingegen sind nur in Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Ethanol löslich. Trotz der dikationischen Eigenschaft der Komplexe **20-26** sind sie in Wasser unlöslich. Die thermische Stabilität der Halbsandwich-Komplexe **24-26** nimmt mit sukzessivem Austausch der Phenyl-Reste durch aliphatische Reste ab ( $T_d(\mathbf{24}) = 221\text{ °C}$ ;  $T_d(\mathbf{25}) = 210\text{ °C}$ ;  $T_d(\mathbf{26}) = 161\text{ °C}$ ) und ist im Fall der phenylsubstituierten Komplexe **24** und **25** höher als  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  ( $T_d = 166\text{ °C}$ ).



Vergleichbar mit ähnlichen Komplexen der Form  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{NCMe})_3]^+$  lässt sich ein Acetonitril-Ligand aus **24-26** durch  $\text{Ph}_3\text{P}$  substituieren, wodurch die Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$  **27-29** gebildet werden (Schema 1.29). Die Substitution eines weiteren Acetonitril-Liganden in den Cp-basierten Komplexen ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden.<sup>[89]</sup> Für die Komplexe **27-29** war diese Substitutionsreaktion selbst unter erhöhter Temperatur und Verwendung eines großen Überschusses an  $\text{Ph}_3\text{P}$  nicht erfolgreich.

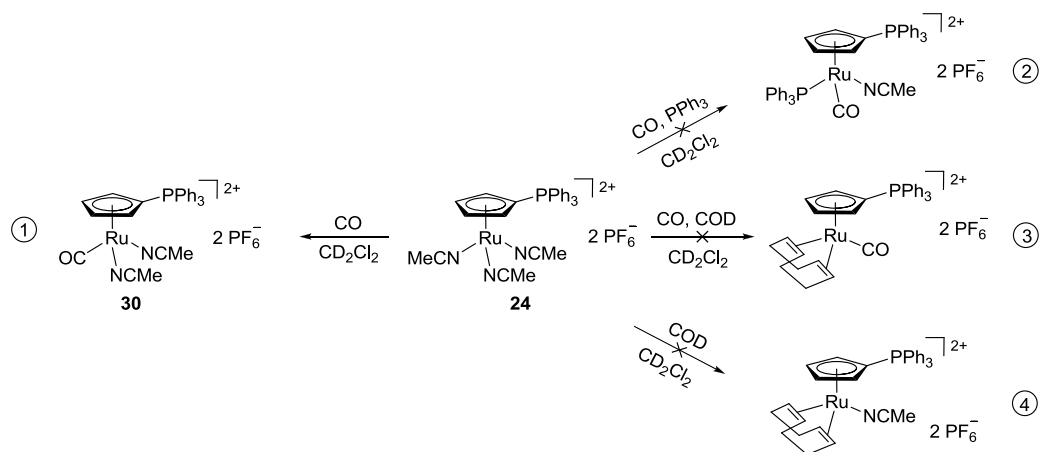


**Schema 1.29:** Reaktivität der Halbsandwich-Komplexe **24-26** gegenüber Ligandsubstitution mit  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

Diese wahrscheinlich durch sterische Gründe bedingte Hinderung der Substitution war unerwartet, da der CpPN-basierte Diphosphino-Komplex  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]$  **5** in guten Ausbeuten zugänglich war. Einen weiteren Hinweis auf die sterische Inhibierung der Substitution bietet die Umsetzung von  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$  **29**. Hier konnte die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent  $\text{Ph}_3\text{P}$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Diese blieb allerdings bei einem Umsatz von ca. 30% stehen und konnte auch durch Zugabe eines Überschusses  $\text{Ph}_3\text{P}$  sowie Temperaturerhöhung nicht zur selektiven Bildung des gewünschten Komplexes  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$  gebracht werden.

Um den unterschiedlichen elektronischen Einfluss der Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden im Vergleich zu Cp-Anionen zu verdeutlichen wurden weitere Substitutionsreaktionen des Halbsandwich-Komplexes  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24** untersucht (Schema 1.30). Hierbei konnte einzig bei der Reaktion in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mit CO (50 bar) eine selektive Reaktion beobachtet werden. NMR-spektroskopisch konnte ein Äquivalent freies MeCN nachgewiesen werden, was die Bildung des Komplexes  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$  **30** aufzeigt (Schema 1.30, 1). Das charakteristische CO-Signal in **30** konnte bei einer chemischen Verschiebung von 201.8 ppm detektiert werden. Bei einer analogen Umsetzung unter Normaldruck konnte NMR-spektroskopisch kein Umsatz beobachtet werden. Dies steht im Gegensatz zu analogen Cp-basierten Komplexen.<sup>[20a,90]</sup> Vermutlich ist dies auf den schwächeren  $\sigma$ -Donorcharakter des Phosphoran-Liganden im Vergleich zu Cp-Anionen zurückzuführen. Hierdurch sollten die MeCN-Liganden stärker und CO-Liganden schwächer an das Metallzentrum gebunden werden, was eine Substitution erschwert.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24** mit CO (50 bar) unter Anwesenheit eines Äquivalents  $\text{Ph}_3\text{P}$  (Schema 1.30, 2) wurde hauptsächlich die Bildung von  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  **17** beobachtet, wohingegen bei Anwesenheit von COD  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch drei Signale erhalten wurden (Schema 1.30, 3). Ebenfalls unselektiv (vier Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum) erwies sich die Substitution zweier MeCN-Liganden durch COD (Schema 1.30, 4).



**Schema 1.30:** Durchgeführte Reaktivitätsstudien mit **24**.

Durch die Koordination der neutralen Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden **13-15** an Ruthenium erfahren die Phosphor-Atome eine Tieffeldverschiebung, die für  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** mit ca. 11 ppm kleiner ausfällt, als für die elektronenreicheren Liganden  $\text{MePh}_2\text{PC}_5\text{H}_3^t\text{Bu}$  **14** und  $^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **15** (ca. 19 ppm). Die Aren-Liganden der gemischten Sandwich-Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$  **20-23** haben hierbei einen ähnlichen Einfluss wie die drei MeCN-Liganden der Halbsandwich-Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24-26** oder die Phosphin-Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$  **27-29** (Tabelle 1.2). Diese Beobachtung liegt im Rahmen der für die Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-1-C}_9\text{H}_6\text{PR}_2\text{R}')(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$  gefundenen Tieffeld-verschiebung von 14-21 ppm.<sup>[91]</sup>

**Tabelle 1.2:**  $^{31}\text{P}$  NMR-Verschiebungen für die CpPC-Liganden und entsprechenden Komplexe.

Ligand	$^{31}\text{P}$ -NMR (ppm)	Aren-Komplex	$^{31}\text{P}$ -NMR (ppm)	MeCN-Komplex	$^{31}\text{P}$ -NMR (ppm)	$\text{Ph}_3\text{P}$ -Komplex	$^{31}\text{P}$ -NMR (ppm)
<b>13<sup>a</sup></b>	12.9	<b>20<sup>b</sup></b>	21.7	<b>24<sup>c</sup></b>	24.6	<b>27<sup>c</sup></b>	21.3
<b>14<sup>a</sup></b>	6.1	<b>21<sup>b</sup></b>	23.0	<b>25<sup>c</sup></b>	25.3	<b>28<sup>c</sup></b>	22.1
<b>15<sup>a</sup></b>	13.6	<b>22<sup>b</sup></b>	32.0	<b>26<sup>c</sup></b>	33.0	<b>29<sup>c</sup></b>	33.8

<sup>a</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>b</sup> in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; <sup>c</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die elektronenziehenden Phosphonium-Gruppen der Liganden führen zu einer Entschirmung, was durch eine Tieffeldverschiebung der Protonen der Cp-Ringe als auch der MeCN-Liganden im Vergleich zu den Komplexen  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ )

verdeutlicht wird (Tabelle 1.3). Dieser Trend lässt sich auch in den jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren finden. Die einzige Ausnahme stellt hier das phosphorgebundene C-Atom dar, das im Vergleich zu den freien Liganden hochfeldverschoben vorliegt. Dies wurde bereits bei verschiedenen Metall-Komplexen anderer Cyclopentadienyliden-Phosphorane beobachtet.<sup>[92]</sup>

**Tabelle 1.3:** Relevante  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für Komplexe der Form  $[\text{Ru}(\text{L}^1)(\text{NCMe})_3]^{+/2+}$ .<sup>a</sup>

$\text{L}^1$	$^1\text{H}$ NMR / ppm	$^{13}\text{C}$ NMR / ppm
$\text{C}_5\text{H}_5$	2.37 (NCMe) 4.25 ( $\text{H}_{\text{Cp}}$ )	4.1, 125.6 (NCMe) 69.3 ( $\text{C}_{\text{CpH}}$ )
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}^{\text{b}}$	2.45 (NCMe) 3.99, 4.23 ( $\text{H}_{\text{Cp}}$ )	3.1, 126.2 (NCMe) 64.6, 70.9 ( $\text{C}_{\text{CpH}}$ ), 87.0 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ )
$\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ ( <b>24</b> )	2.33 (NCMe) 4.73, 4.94 ( $\text{H}_{\text{Cp}}$ )	4.1, 127.2 (NCMe) 52.3 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.1, 80.3 ( $\text{C}_{\text{CpH}}$ )
$\text{C}_5\text{H}_3^t\text{BuPPh}_2\text{Me}$ ( <b>25</b> )	2.40 (NCMe) 4.72, 4.80, 4.88 ( $\text{H}_{\text{Cp}}$ )	4.1, 127.5 (NCMe) 49.6, 104.0 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.7, 77.6, 79.9 ( $\text{C}_{\text{CpH}}$ )
$\text{C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3$ ( <b>26</b> )	2.45 (NCMe) 4.75, 5.03 ( $\text{H}_{\text{Cp}}$ )	4.1, 127.3 (NCMe) 50.0 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.3, 80.7 ( $\text{C}_{\text{CpH}}$ )

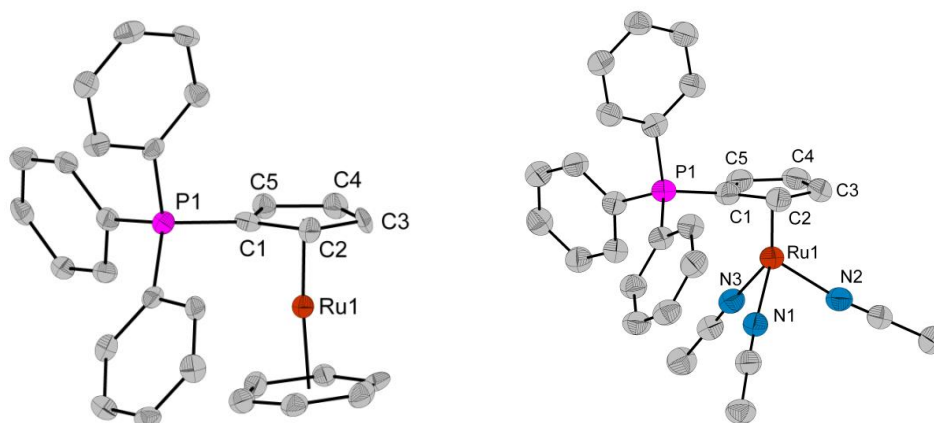
<sup>a</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; <sup>b</sup> [93].

Die Substitution eines MeCN-Liganden durch  $\text{Ph}_3\text{P}$  bewirkt nur eine geringfügige Änderung der chemischen Verschiebungen in den jeweiligen NMR-Spektren. An dieser Stelle ist nur die planare Chiralität von  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^t\text{Bu-PPh}_2\text{Me})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$  **28** nennenswert, die durch die planare Prochiralität des Phosphorans **14** entsteht. Hierdurch sind die beiden MeCN-Liganden nicht länger äquivalent, was zu einer Aufspaltung in zwei Signalsätze führt. Dieses Phänomen wurde bereits bei anderen Halbsandwich-Komplexen mit planar prochiralen Cp-Anionen beobachtet.<sup>[13b]</sup>

Zusätzlich zur NMR-Spektroskopie war es möglich die gemischten Sandwich-Komplexe **20-22** durch ESI-Massenspektrometrie zu analysieren. Dies war für die Halbsandwich-Komplexe **24-29** nicht möglich, was auf die Labilität der Acetonitril-Liganden zurückgeführt werden kann.

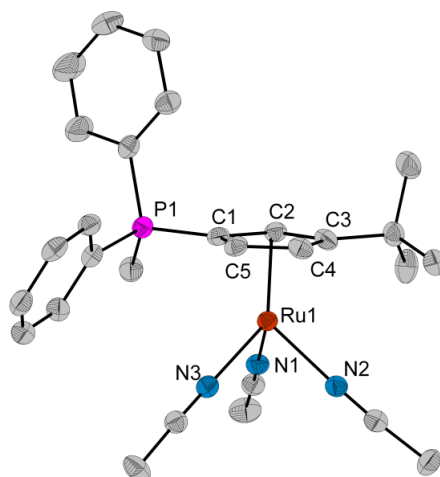
Einkristalle von **20** und **24** konnten durch langsames Eindampfen einer MeCN- bzw. DCM-Lösung erhalten werden, wohingegen Einkristalle von **25** durch langsame Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine konzentrierte MeCN-Lösung entstanden.

Verbindung **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pt2_1n$  mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle, wohingegen die Komplexe **24** und **25** in der triklinen Raumgruppe  $P1$  mit jeweils zwei identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle gelöst und verfeinert wurden. Die Molekülstrukturen der Komplexe **24** und **25** sind zusammen mit ausgewählten Strukturparametern in Abbildung 1.1 dargestellt. Die Molekülstruktur von **25** ist samt Strukturparametern in Abbildung 1.3 gezeigt.



**Abbildung 1.2:** Molekülstruktur von **20** (links) und **24** (rechts). Zur besseren Überschaubarkeit sind die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen sowie die jeweiligen Lösungsmittel-Moleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **20**: C1-P1 1.803(4), Ph-P1 *av* 1.781, C1-C2 1.431(7), C2-C3 1.423(6), C3-C4 1.421(6), C4-C5 1.408(7), C5-C1 1.451(6),  $\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}}$  *av* 1.427,  $\text{C}_{\text{Cp},i}-\text{Ru}$  1.815, C1-P-Ph *av* 107.7, Ph-P-Ph *av* 111.1. **24**: C1-P1 1.771(3), Ph-P1 *av* 1.794, C1-C2 1.455(4), C2-C3 1.414(5), C3-C4 1.4315, C4-C5 1.418(5), C5-C1 1.452(4),  $\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}}$  *av* 1.434,  $\text{C}_{\text{Cp},i}-\text{Ru}$  1.778, C1-P-Ph *av* 108.7, Ph-P-Ph *av* 110.3.

Die C-C-Bindungsabstände des jeweiligen Cp-Ringes sind im Rahmen der  $3\sigma$ -Grenze in allen drei Komplexen vergleichbar mit den Komplexen  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{OH})]\text{PF}_6$ ,<sup>[76b]</sup>  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)]$ <sup>[73a]</sup> und  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{PPh}_2\text{Me})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$ .<sup>[91a]</sup> Dies wird auch für die C1-P1-, Ph-P1- sowie Me-P1- Abstände beobachtet. Die Winkel C1-P-Ph sind für alle drei Komplexe um bis zu  $2.3^\circ$  kleiner, als es in den Vergleichsverbindungen gefunden wurde, wohingegen die Ph-P-Ph Winkel um diesen Betrag größer sind. Die Winkel C1-P-Me und Ph-P-Me in **25** sind nahezu identisch mit den für  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{PPh}_2\text{Me})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{PF}_6$  gefundenen Werten ( $111.4^\circ$  bzw.  $109.5^\circ$ ).



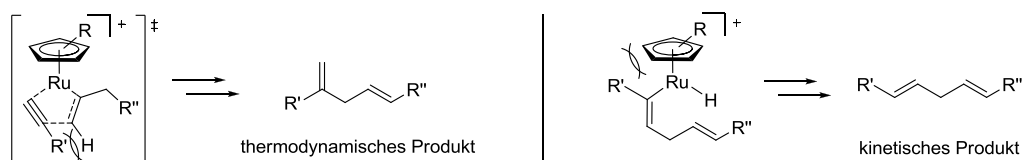
**Abbildung 1.3:** Molekülstruktur von **25**. Die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen sind aus Übersichtsgründen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-P1 1.768(3), Ph-P1 *av* 1.797, Me-P1 1.781(3), C1-C2 1.450(4), C2-C3 1.418(4), C3-C4 1.449(4), C4-C5 1.405(4), C5-C1 1.448(4),  $\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}}$  *av* 1.434,  $\text{C}_{\text{Cp},i}-\text{Ru}$  1.777, C1-P-Ph *av* 107.8, C1-P-Me 111.7(1), Ph-P-Ph *av* 111.1(1), Ph-P-Me *av* 109.3.

Der  $C_{Cp,i}$ -Ru-Abstand in  $[Ru(\eta^5-C_5H_4PPh_3)(\eta^6-C_6H_6)][PF_6]_2$  **20** ist mit 1.815 Å vergleichbar mit ähnlichen gemischten Sandwich-Komplexen der Form  $[Ru(\eta^5-C_5R_5)(\eta^6-C_6H_6)]^+$  ( $C_5R_5 = C_5H_5$ : 1.847 Å;<sup>[94]</sup>  $C_5H_3Ph_2$ : 1.814 Å;<sup>[95]</sup>  $C_5Me_5$ : 1.811 Å<sup>[96]</sup>). Der  $C_{Ar,i}$ -Ru-Abstand liegt mit 1.701 Å ebenfalls im Bereich der Vergleichsverbindungen ( $C_5H_5$ : 1.686 Å;<sup>[94]</sup>  $C_5H_3Ph_2$ : 1.715 Å;<sup>[95]</sup>  $C_5Me_5$ : 1.711 Å<sup>[96]</sup>). Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Triphenylphosphonium-Gruppe weicht der Winkel zwischen den beiden Aromaten  $C_{Cp,i}$ -Ru- $C_{Ar,i}$  mit 175.2° etwas stärker von 180° ab, was auch bei dem sterisch anspruchsvollen Liganden  $C_5H_3Ph_2$ <sup>[95]</sup> (175.8°) beobachtet wurde.

Die  $C_{Cp,i}$ -Ru-Abstände werden generell durch die Phosphonium-Gruppen nicht beeinflusst und liegen mit 1.778 Å (**24**) und 1.777 Å (**25**) im Bereich der nicht funktionalisierten Cp-Verbindungen ( $C_5H_5$ : 1.777 Å;  $C_5Me_5$ : 1.773 Å). Die Ru-N-Abstände liegen mit 2.075 Å (**24**) und 2.082 Å (**25**) im Bereich von  $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(NCMe)_3]BF_4$  (2.083 Å) und sind geringfügig länger als beim elektronenarmen Aren-Komplex  $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCMe)_3][PF_6]_2$  (2.055 Å).<sup>[97]</sup> Auch hier lassen sich Anzeichen dafür erkennen, dass die Donorstärke der Phosphoran-Liganden zwischen den Cyclopentadienyl- und Aren-Liganden liegen. Der geringe Unterschied im Vergleich mit dem unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden gibt einen Hinweis darauf, dass bei der Verwendung der CpPC-basierten Komplexe als Katalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen hauptsächlich der sterische Anspruch der Phosphoran-Liganden im Vergleich mit dem üblicherweise eingesetzten Präkatalysator  $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(NCMe)_3]PF_6$  die katalytische Aktivität beeinflussen sollte.

### 3.3 Ruthenium-katalysierte Alken-Alkin-Kupplung

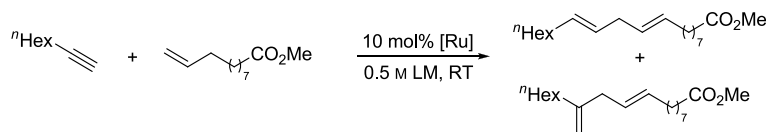
In den letzten Jahrzehnten sind Ruthenium-katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen immer mehr in den Fokus der Forschung gerückt, da durch ihren Einsatz aus günstigen Startmaterialien hoch komplexe Moleküle atomökonomisch aufgebaut werden können.<sup>[29a,29b]</sup> Als Präkatalysatoren kommen sowohl neutrale als auch kationische Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden (z. B.  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}'_3]\text{X}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ;  $2 \text{ L} = 2 \text{ PPh}_3, \text{COD}$ ;  $\text{L}' = \text{MeCN}, \text{PPh}_3$ ;  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$ ) zum Einsatz. Für die in dieser Arbeit untersuchten Alken-Alkin-Kupplung hat der von TROST etablierte Präkatalysator  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  bisher die höchste Aktivität erzielt.<sup>[45c]</sup> Es wird vermutet, dass die Bindungsknüpfung über ein Ruthenacyclopenten verläuft.<sup>[45b]</sup> Hieraus resultieren zwei mögliche isomere Produkte, die im jeweiligen Reaktionspfad an unterschiedlichen Stellen sterische Wechselwirkungen durchlaufen (Schema 1.31). Die Wechselwirkung des Alkin-Restes mit dem Alken während der Bildung des Metallazyklus erschwert die Entstehung des thermodynamisch bevorzugten, verzweigten Produktes (engl.: *branched*, b). Bei der Bildung des kinetisch bevorzugten, linearen Produktes (engl.: *linear*, l) tritt die sterische Hinderung erst bei der reduktiven Eliminierung der Zielverbindung zwischen dem Cyclopentadienyl-Ring des Katalysators und dem Rest des eingesetzten Alkins auf. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phosphonium-Reste sollte bei der Verwendung von Präkatalysatoren mit Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden die Bildung des kinetisch bevorzugten Produktes erschwert werden, was einen Überschuss des verzweigten Produktes zur Folge haben sollte.



**Schema 1.31:** Sterische Wechselwirkungen bei der Alken-Alkin-Kupplung.<sup>[45c]</sup>

Generell werden bei der Verwendung von  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  als Präkatalysator hauptsächlich die verzweigten Produkte erhalten. Die Regioselektivitäten schwanken jedoch teilweise sehr stark. Da bekannt ist, dass die Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden einen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute<sup>[98]</sup> und Selektivität<sup>[99]</sup> der jeweiligen Reaktion haben können, wurde untersucht, ob die Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24-26** sowie  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  **17** aufgrund der oben aufgezeigten sterischen Gründe das verzweigte 1,4-Dien bevorzugt bilden. Als Modellreaktion wurde hierzu die Kupplung von

Methyl-10-undecenoat mit 1-Oktin untersucht, da die erzielte Regioselektivität bisher mit 7.2:1 (verzweigt/linear) relativ gering ausfiel (Schema 1.32).<sup>[45c]</sup>



**Schema 1.32:** Untersuchte Kupplung von Methyl-10-undecenoat mit 1-Oktin.

Neben den Präkatalysatoren wurde zusätzlich untersucht, ob sich das verwendete Lösungsmittel auf die Regioselektivität bzw. Ausbeute auswirkt. Die eigenen Ergebnisse sind in Tabelle 1.4 zusammengefasst. Hierbei wurde als Referenz unter den gegebenen Bedingungen auch der von TROST verwendete Präkatalysator (Eintrag 1) untersucht, wobei die erhaltenen Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur stehen.<sup>[45c]</sup>

**Tabelle 1.4:** Ruthenium-katalysierte Kupplung von Methyl-10-undecenoat mit 1-Oktin.<sup>a</sup>

Eintrag	[Ru]	LM	Reaktionszeit	Ausbeute	b/l <sup>b</sup>
1	[Ru( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(NCMe) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> <sup>[45c]</sup>	DMF	2h	72 %	7.2:1
2	<b>24</b>	DMF	2h	7 %	1:1.1
3	<b>25</b>	DMF	2h	4 %	1.5:1
4	<b>26</b>	DMF	2h	7 %	1.2:1
5	<b>26</b>	DMF	20h	65%	2.1:1
6	<b>26</b>	Aceton	2h	9%	2:1
7	<b>26</b>	MeOH	2h	3%	1.9:1
8	<b>26</b>	MeCN	2h	0%	-
9	<b>26</b>	DCM	20h	0%	-
10	<b>26</b>	[EMIm]NTf <sub>2</sub>	20h	53%	1:1.1
11	[Ru( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(NCMe) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub>	[EMIm]NTf <sub>2</sub>	2h	26%	1:2.3
12	<b>17</b>	DMF	2h	0 %	-

<sup>a</sup> Reaktionen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt; <sup>b</sup> Verhältnis durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt.<sup>3</sup>

Unter Verwendung literaturbekannter Bedingungen<sup>[45b,45c]</sup> (10 mol% Präkatalysator, 0.5 M DMF, 2h bei Raumtemperatur) konnten für die in Schema 1.32 gezeigte Kupplungsreaktion mit den Komplexen **24-26** nur geringe Ausbeuten unter 10% erhalten werden (Eintrag 2-4). Eine bevorzugte Regioselektivität konnte kaum ermittelt werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die sterisch sehr anspruchsvollen Liganden eine Koordination der Substrate generell erschweren. Mit Bezug auf die Erfahrungen in der Substitution zweier MeCN-Liganden durch Ph<sub>3</sub>P oder 1,5-COD kann davon ausgegangen werden, dass die sterisch anspruchsvollen ionischen Phosphonium-Anker eine Koordination der beiden Substrate an einem katalytischen Zentrum erschweren, was zu einem geringeren Umsatz führt. Dies erklärt auch, weshalb bei längerer Reaktionsführung (Eintrag 5) sowohl eine höhere Ausbeute als auch eine gesteigerte Regioselektivität erzielt werden konnte.

<sup>3</sup> Für genaue Angaben bezüglich der Durchführung und Charakterisierung der Produkte siehe: Experimenteller Teil.

Zusätzlich hierzu wurde für  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **26** auch der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels (Eintrag 6-9) untersucht. Hierbei konnte beobachtet werden, dass mit größerer Koordinationsfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels die Ausbeute sank. Die Regioselektivitäten wurden hierbei allerdings nur marginal beeinflusst. Bei Verwendung von Aceton (Eintrag 6) konnte mit 9% Ausbeute das beste Ergebnis erzielt werden, wohingegen in Acetonitril (Eintrag 8) kein Produkt nachgewiesen werden konnte. Dieser Effekt kann durch eine Gleichgewichtsreaktion zwischen der Koordination der Substrate und der Lösungsmittelmoleküle erklärt werden, was im Einklang mit durchgeführten Substitutionsreaktionen steht. Im Unterschied zu Methanol und Acetonitril konnte für Aceton NMR-spektroskopisch kein Austausch der Acetonitril-Liganden beobachtet werden. Die Substitution verläuft in Methanol langsamer, was durch ein breites Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen wurde. Erstaunlich ist, dass bei Verwendung von DCM (Eintrag 9) als Reaktionsmedium keine Produktbildung beobachtet werden konnte, obwohl dieses Lösungsmittel die geringste Tendenz zur Koordination an ein Metallzentrum aufweist.<sup>[100]</sup> Eventuell sind die MeCN-Liganden bei Verwendung des relativ unpolaren DCM stärker an das Ruthenium gebunden, was eine Substitution durch die Substrate erschwert. Dies steht im Einklang mit der unselektiven Reaktion von  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24** mit 1,5-Cyclooctadien.

Da die Komplexe mit ionischer Ankergruppe in SILP-Prozessen eingesetzt werden könnten, wurde zusätzlich untersucht, welche Aktivität  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **26** in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  (Eintrag 10) als Lösungsmittel aufweist. Hierbei wurde eine geringere Ausbeute als bei Verwendung des polaren DMF beobachtet. Dies kann mit einer Koordination des  $\text{NTf}_2^-$ -Anions erklärt werden, die bereits in dem Halbsandwich-Komplexe  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{NTf}_2)_2]$  beobachtet wurde.<sup>[101]</sup> Aufgrund des großen sterischen Anspruchs sollte diese Wechselwirkung allerdings relativ schwach sein. Interessant ist die im Vergleich zu DMF umgekehrte Regioselektivität (Eintrag 5), wodurch in einem geringen Überschuss das lineare Produkt erhalten wurde. In einer analogen Reaktion des TROST-Katalysators (Eintrag 11) wurde dieses Phänomen ebenfalls beobachtet. Neben einem Überschuss von linearem Produkt sank ferner die Ausbeute auf 26%.

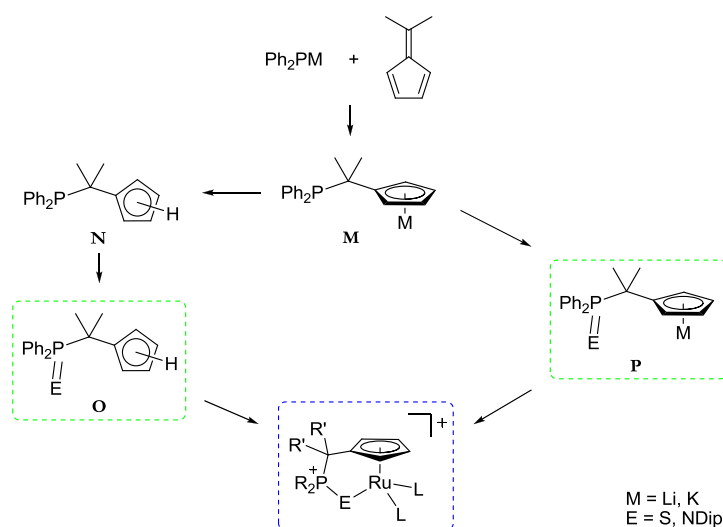
Bei Verwendung von Komplex  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  **17** (Eintrag 12) konnte keine C-C-Bindungsknüpfung nachgewiesen werden. Dies kann auf die nicht labilen Chlorido- und Phosphin-Liganden zurückgeführt werden. Mechanistische Untersuchungen haben ergeben, dass anionische sowie sterisch anspruchsvolle Liganden sich nachteilig auf die Geschwindigkeit der Reaktion auswirken.<sup>[45c]</sup> Eine Substitution der labilen Acetonitril-Liganden durch die Substrate sollte somit um einiges leichter ablaufen.



Zusammenfassend zeigte sich, dass die Halbsandwich-Komplexe mit direkt an den Cp-Ring gebundener ionischer Phosphonium-Gruppe  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R-PR}'_2\text{R}'')(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  **24-26** durchaus aktiv in der Alken-Alkin-Kupplung von Methyl-10-undecenoat mit 1-Oktin sind. Der hohe sterische Anspruch der Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden scheint allerdings die Koordination der ebenfalls sterisch anspruchsvollen Substrate zu erschweren. Somit können im Vergleich mit dem unsubstituierten Komplex  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  nur geringe Umsätze und Ausbeuten erzielt werden. Dies erklärt, warum der Umsatz mit abnehmender Anzahl an Phenyl-Gruppen steigt. Eine solche Senkung der Aktivität durch die Einführung ionischer Substituenten konnte bereits mehrfach bei anderen Katalysatorsystemen beobachtet werden.<sup>[102]</sup>

### 3.4 CpCPE-Ligandsystem

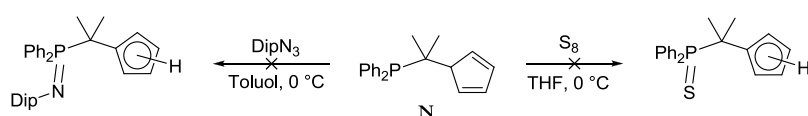
Da die Synthese von *constrained-geometry*-Komplexen auf Basis der Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden nicht zielführend war, sollten CG-Komplexe mit einer dreiatomigen Brücke dargestellt werden. Die Erweiterung der Brücke um einen C<sub>1</sub>-Baustein sollte hierbei die Spannung des Chelatrings absenken, um die Stabilität der Komplexe zu erhöhen. Ausgehend von 6,6-Dimethylfulven sollte eine CMe<sub>2</sub>-Gruppe zwischen Cp-Ring und Phosphoran eingeführt werden (Schema 1.33).



**Schema 1.33:** Geplante Syntheserouten zur Darstellung von CpCPE-Ligandsystemen und deren CG-Komplexe.

Der Ligandenvorläufer **M** ist über die Reaktion von Phosphiden mit 6,6-Dimethylfulven zugänglich.<sup>[103]</sup> Die Liganden **O** und **P** sollten anschließend entweder direkt ausgehend von **M** oder nach Protonierung durch Umsetzung von **N** dargestellt werden.<sup>[54]</sup>

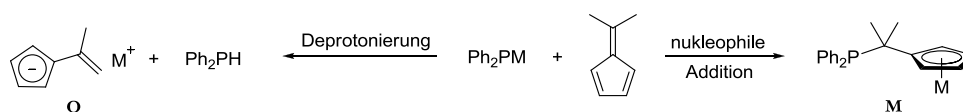
Bei der Umsetzung von **N** mit elementarem Schwefel in THF wurde nach zwei Tagen ein Produktgemisch (drei Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum) erhalten (Schema 1.34). Hierbei konnte Ph<sub>2</sub>PH<sup>[104]</sup> ( $\delta_p = -41.6$  ppm, 7%) als einziges Produkt zugeordnet werden, was auf eine teilweise Zersetzung des Eduktes hinweist. Nach Aufarbeitung wurde ein blass-roter Feststoff erhalten, der im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum drei Signale ( $\delta_p = 32.6, 32.9, 58.6$  ppm) aufwies. Die chemische Verschiebung im Vergleich zum entsprechenden Oxid Ph<sub>2</sub>P(O)CMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>[54]</sup> ( $\delta_p = 35.3$  ppm) weist auf die Entstehung eines P<sup>V</sup>-haltigen Produktes hin, allerdings konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kein Hinweis auf die Anwesenheit von Cp-Protonen gefunden werden.



**Schema 1.34:** Versuche zur Oxidation von **N** mit S<sub>8</sub> und DipN<sub>3</sub>.

Ebenfalls unselektiv verlief die Reaktion von **N** mit  $\text{DipN}_3$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch wurden bis zu neun Signale beobachtet, wobei das Hauptprodukt bei einer chemischen Verschiebung von 14.0 ppm detektiert wurde. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich der für Phosphazide beschrieben wurde.<sup>[58]</sup> Bei Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 80 °C und Verlängern der Reaktionszeit auf vier Tage wurde ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung von -16.0 ppm nachgewiesen. Dies deutet auf die Bildung des gewünschten Produktes hin, was durch den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen angenommen werden kann.<sup>[105]</sup> Neben diesem Hinweis auf das Phosphazen wurden allerdings auch fünf weitere Signale signifikanter Intensität beobachtet.

Das Kaliumsalz von **M** kann durch die Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PK}$  in THF bei Raumtemperatur und anschließender Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten werden.<sup>[103a]</sup> Bei der Reproduktion dieser Synthese konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie allerdings auch die Bildung eines erheblichen Anteils  $\text{Ph}_2\text{PH}$  detektiert werden. Dies konnte zwar durch Senkung der Reaktionstemperatur auf 0 °C weitestgehend unterbunden werden, allerdings wurde nach der Aufarbeitung stets die teilweise Zersetzung des Produktes unter Bildung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  beobachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass  $\text{Ph}_2\text{PK}$  nicht nur unter nukleophiler Addition, sondern alternativ unter Deprotonierung einer Methyl-Gruppe mit dem Fulven reagiert (Schema 1.35).<sup>[106]</sup>

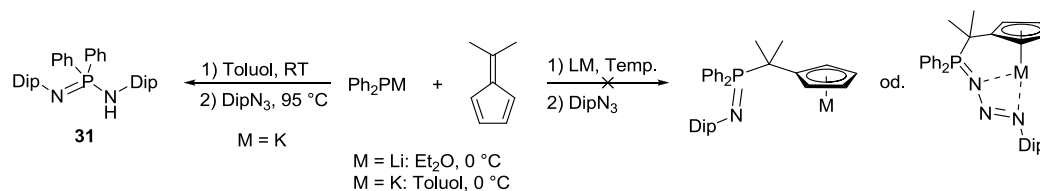


**Schema 1.35:** Mögliche Reaktionswege bei der Reaktion von Diphenylphosphiden mit 6,6-Dimethylfulven.

Da beide Reaktionen nebeneinander abliefen, erwies sich eine Trennung der beiden Salze **M** und **Q** aufgrund ähnlicher Löslichkeit als schwierig. Das anfallende  $\text{Ph}_2\text{PH}$  konnte durch Waschen des Produktgemisches mit unpolaren Lösungsmitteln abgetrennt werden. Die Umsetzung des Produktgemisches mit  $\text{TMSCl}$  führte zur Zersetzung von **M**, was mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie durch die Anwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  nachgewiesen wurde. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Protonierung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  beobachtet.

Um die Basizität des Phosphids zu senken und somit die Deprotonierung zu inhibieren wurde die Reaktivität von  $\text{Ph}_2\text{PLi}$ <sup>[103c]</sup> untersucht. Bei der Umsetzung mit 6,6-Dimethylfulven in THF bei 0 °C konnte nach zwei Tagen fast ausschließlich das gewünschte Produkt nachgewiesen werden. Wurde die Reaktion für zwölf Stunden bei Raumtemperatur fortgesetzt, konnte eine Zersetzung des gewünschten Produktes unter Bildung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$  beobachtet werden. Auch die Verwendung von weniger polaren Lösungsmitteln wie  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol unter Fällung des gewünschten Produktes konnte die Zersetzung nicht inhibieren.

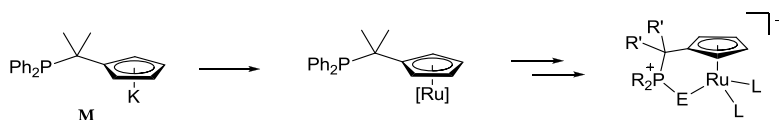
Da die Isolierung von **M** nicht ohne gleichzeitige Zersetzung realisiert werden konnte, wurde **M** *in situ* generiert und in einer „anionischen STAUDINGER-Reaktion“ mit  $\text{DipN}_3$  umgesetzt (Schema 1.36).



**Schema 1.36:** Versuche zur Umsetzung des *in situ* generierten Vorläufers **M** mit  $\text{DipN}_3$ .

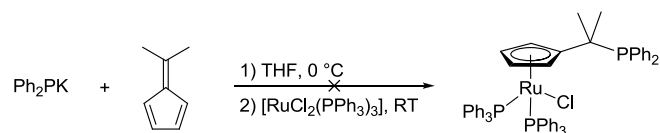
Bei der Reaktion ausgehend von  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nur ein Produktgemisch mit elf Signalen beobachtet werden. Bei Verwendung von  $\text{Ph}_2\text{PK}$  in Toluol konnte bei Raumtemperatur ebenfalls eine unselektive Reaktion nachgewiesen werden. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $95\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Fällung eines rot-braunen Niederschlags beobachtet. Die verbliebene gelbe Lösung enthielt neben wenig  $\text{Ph}_2\text{PH}$  (11%) nur ein unbekanntes Produkt ( $\delta_{\text{P}} = -15.0\text{ ppm}$ ). Aufgrund der chemischen Verschiebung wurde die Bildung eines Phosphazids vermutet. Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie und der anschließende Vergleich mit Literaturwerten<sup>[107]</sup> zeigte allerdings die Bildung des Iminophosphonamins **31**. Es kann davon ausgegangen werden, dass **31** durch die Reaktion des *in situ* gebildeten  $\text{Ph}_2\text{PH}$  entstanden ist.<sup>[108]</sup> Der Rückstand wies ein nicht differenzierbares Produktgemisch auf.

Da Komplexe von **M** bereits für verschiedene Übergangsmetalle (Titan,<sup>[109]</sup> Zirkonium,<sup>[103c]</sup> Chrom,<sup>[103a]</sup> Eisen<sup>[110]</sup> und Cobalt<sup>[103c]</sup>) bekannt sind, wurde untersucht, ob CG-Komplexe ausgehend von einer Präkoordination von **M** an Ruthenium zugänglich sind (Schema 1.37).



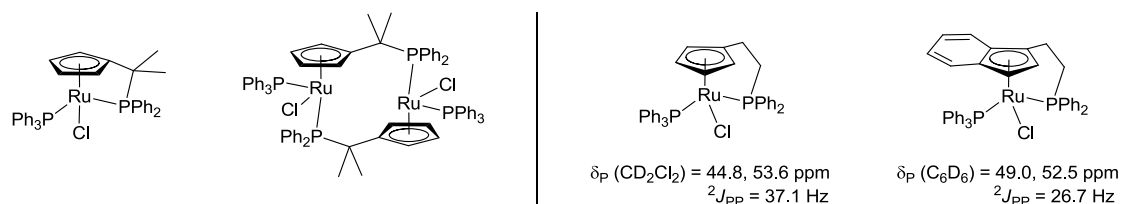
**Schema 1.37:** Möglicher Zugang zu CG-Komplexen des CpCPE-Ligandensystems.

**M** wurde durch Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PK}$  mit 6,6-Dimethylfulven in THF bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  *in situ* generiert und anschließend mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  umgesetzt (Schema 1.38). Kurze Zeit nach Zugabe wurde die Reaktionslösung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei ein vollständiger Umsatz des Präkursors nachgewiesen werden konnte. Die Lösung wies allerdings neben freiem  $\text{Ph}_3\text{P}$  elf weitere Signale auf. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf zwei Tage konnte eine Selektivitätssteigerung beobachtet werden, allerdings wurden neben  $\text{Ph}_3\text{P}$  drei Singulets in einem Verhältnis von 1:3.5:1.4 detektiert.



**Schema 1.38:** Versuch der Synthese eines Halbsandwich-Komplexes von **M**.

Neben der in Schema 1.38 gezeigten Struktur wäre auch eine Koordination des Phosphor-Ankers denkbar (Schema 1.39), die allerdings aufgrund der fehlenden charakteristischen Kopplung der beiden Phosphine ausgeschlossen werden kann.<sup>[13b,13d]</sup> Eine denkbare Nebenreaktion ist die Entstehung des entsprechenden Metallocens. Eine Reinigung des Produktgemisches durch Kristallisation aus Toluol war nicht erfolgreich.



**Schema 1.39:** Denkbare Strukturen der Umsetzung von **Q** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  sowie Literaturbeispiele.<sup>[13b,13d]</sup>



# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen mit luft- oder wasserempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgas (Argon 5.0, Fa. PRAXAIR) in heiß (140 °C) zusammengesetzten und im Feinvakuum abgekühlten SCHLENK-Apparaturen durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde vor der Verwendung über eine mit  $P_4O_{10}$ -Granulat und SOLVONA<sup>TM</sup> (DR. BILGER UMWELTCONSULTING) gefüllte Säule geleitet, um eventuell vorhandenes Wasser und/oder Luftsauerstoff zu entfernen. Das Feinvakuum wurde durch eine Drehschieberölpumpe der Fa. PFEIFFER, Typ Duo 10 M beziehungsweise durch eine Drehschieberölpumpe der Fa. LEYBOLD, Typ Trivac D4B gewährleistet.

Die Aufbewahrung empfindlicher Verbindungen erfolgte in *Glove*-Boxen (Typ MB 150 B-G I oder Lab Master 130; beides Fa. M BRAUN) unter Stickstoffatmosphäre.

### 4.1.1 Druckreaktionen im Mikromaßstab

Um Umsetzungen mit CO unter höheren Drücken im Mikromaßstab durchführen zu können, wurde ein V4A-Edelstahleinsatz für einen 100 bar Edelstahlautoklaven verwendet.<sup>[111]</sup>

Er verfügt über fünf Bohrungen für Standard-GC-Vials 8-425 (12 mm x 32 mm; PHENOMENEX Vials 2.0 mL AR0-3810-12), die mit passenden Magnetrührstäbchen (6 mm x 3 mm) und Deckel mit vorgeschlitzten Teflon-/Silikonsepten (PHENOMENEX Cap 8-425 preslit PTFSE/silicone septa AR0-8877-12) ausgestattet wurden.



### 4.1.2 Startmaterialien

Lösungsmittel und Chemikalien wurden, sofern nicht gesondert erwähnt, von den Firmen FLUKA, SIGMA-ALDRICH, ACROS ORGANICS, MERCK oder IOLITEC bezogen. Die Absolutierung der eingesetzten Lösungsmittel und Reagenzien erfolgte nach den allgemein üblichen Methoden

unter Inertgasatmosphäre.<sup>[112]</sup> Die Lösungsmittel wurden nach erfolgter Trocknung in Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert.

Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:  $\text{Li}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}]^{[113]}$ ,  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}]^{[114]}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PK}^{[115]}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PLi}^{[116]}$ , 6,6-Dimethylfulven<sup>[117]</sup>  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{[118]}$ ,  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2^{[119]}$ ,  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2^{[120]}$ ,  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4^{[121]}$ ,  $\text{MePh}_2\text{PC}_5\text{H}_3\text{tBu}^{[68]}$ ,  $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-COD})(\text{NCMe})_2]^{[122]}$ ,  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NHAd})\text{C}_5\text{Me}_4^{[123]}$  sowie  $[\text{Me}_2\text{P}(\text{NAd})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{Li}^{[124]}$ .

Folgende Edukte standen im Arbeitskreis zur Verfügung und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet:  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ ,  $[\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{K}$ ,  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  und  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NHAd})\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$ .

## 4.2 Analytische und spektroskopische Methoden

### 4.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

NMR-Spektren wurden, sofern nicht gesondert erwähnt, bei 300 K an Spektrometern des folgenden Typs aufgenommen:

BRUKER DPX 250:  $^1\text{H}$  (250.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (62.9 MHz).

BRUKER AC 300:  $^1\text{H}$  (300.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz),  $^{19}\text{F}$  (282.4 MHz)  $^{31}\text{P}$  (121.5 MHz).

BRUKER DRX 400:  $^1\text{H}$  (400.0 MHz),  $^{13}\text{C}$  (100.6 MHz),  $^{19}\text{F}$  (376.3 MHz),  $^7\text{Li}$  (155.0 MHz),  $^{27}\text{Al}$  (104.2 MHz).

BRUKER DRX 500:  $^1\text{H}$  (500.2 MHz),  $^{13}\text{C}$  (125.8 MHz).

Falls nicht anders gekennzeichnet sind alle aufgeführten  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), Trichlorfluormethan ( $^{19}\text{F}$ ), 85%ige wässrige Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ ),  $\text{AlCl}_3$ -Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{27}\text{Al}$ ) sowie Lithiumchlorid ( $^7\text{Li}$ ) angegeben. Die Angabe von Kopplungskonstanten  $J$  über  $n$  Bindungen zwischen Kernen A und B erfolgt in der Form  $^nJ_{\text{AB}} = x \text{ Hz}$ . Die Kalibrierung der  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Skala erfolgte extern oder durch Zugabe einer, eine entsprechende Lösung enthaltende, Glas-Kapillare. Zur Kalibrierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Skalen werden die Restprotonen- bzw. Lösungsmittelsignale der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel verwendet (Tabelle 1.5).<sup>[125]</sup>

**Tabelle 1.5:** Verwendete Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen (relativ zu TMS in ppm).

	$\text{CDCl}_3$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{THF-d}^8$	$\text{Pyridin-d}^5$	$\text{CD}_3\text{OD}$
$^1\text{H}$ -NMR	7.26	5.32	1.94	7.16	3.58	8.11	3.31
$^{13}\text{C}$ -NMR	77.16	53.84	1.32	128.06	67.40	149.9	49.0



Die Signalmultiplizität wird durch die folgenden Abkürzungen angegeben: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, quint: Quintett, sext: Sextett, sept: Septett, m: Multiplett, br: breites Signal, vt: virtuelles Triplett.

Für die Zuordnung der NMR-Verschiebungen der Phenyl-Signale wird im Falle mehrerer Phenyl-gruppentragender Liganden folgende Abkürzung verwendet: Phenyl-Gruppen von  $\text{PPh}_3$ -Liganden erhalten das Kürzel  $\text{Ph}_{\text{p(III)}}$  wohingegen die Phenyl-Gruppen der CpPN- oder CpPC-Liganden mit  $\text{Ph}_{\text{p(V)}}$  abgekürzt werden.

#### 4.2.2 Massenspektrometrie

Elektronenstoß(EI)-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN MAT95 CH7-Spektrometer aufgenommen (Elektronenenergie = 70 eV). ESI- und APCI-Massenspektren wurden an einem Spektrometer (SCIENTIFIC LTQ FT Ultra) der Fa. THERMO FISHER aufgenommen. Als Lösungsmittel und Protonenquelle wurde Acetonitril oder Methanol (für ESI) sowie Dichlormethan (für APCI) verwendet. Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in einer *Glove-Box* vorbereitet. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit.

#### 4.2.3 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Aufnahme aller aufgeführten IR-Spektren erfolgte an einem BRUKER Alpha ATR-IR-Spektrometer. Die Proben wurden in Substanz in einer *Glove-Box* unter Schutzgas vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  (Einheit  $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Zur Charakterisierung der Form und Intensität der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: *w*: schwach, *m*: mittel, *s*: stark, *vs*: sehr stark, *br*: breite Bande.

#### 4.2.4 Elementaranalyse

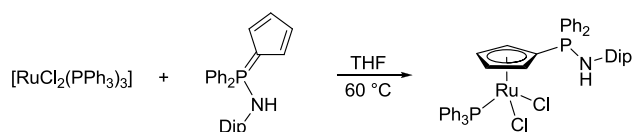
Die Elementaranalysen wurden von Servicemitarbeitern der Abteilung für Elementaranalyse am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Alle Elementaranalysen wurden als Verbrennungsanalysen mit einem CHN-Rapid-Verbrennungsanalysator (Fa. HERAEUS) oder einem MICROcube (CHNS Modus; Fa. ELEMENTAR) durchgeführt, die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

## 4.2.5 Kristallstrukturanalyse

Die Auswahl und Messung geeigneter Einkristalle erfolgte durch die zentrale Röntgenabteilung am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Zur Datenerhebung wurden Flächendetektorsystemen der Fa. STOE (IPDS II, IPDS 2T) bzw. Fa. BRUKER-AXS (D8 Quest) mit Standardgraphitmonochromator (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm) verwendet. Standardmäßig wurden die Beugungsexperimente bei 100 K durchgeführt. Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgten mit Hilfe der Programme SIR92,<sup>[126]</sup> SIR97,<sup>[127]</sup> SIR2004,<sup>[128]</sup> SUPERFLIP,<sup>[129]</sup> und SHELX-97,<sup>[130]</sup> wobei die Benutzeroberfläche WinGX,<sup>[131]</sup> verwendet wurde. Für die Abbildung der Molekülstrukturen wurde das Programm Diamond 3.2g<sup>[132]</sup> verwendet.

## 4.3 Umsetzungen mit CpPN-Ligandsystemen

### 4.3.1 Darstellung von [RuCl<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)] **2**



989 mg [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (1.00 mmol, 1.0 eq) und 425 mg Ph<sub>2</sub>PNHDipC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (1.00 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und über Nacht auf 60 °C erhitzt, wieder auf RT gebracht und im Feinvakuum zur Trockne eingengt. Der erhaltene braune Feststoff wurde 4x mit je 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 660 mg (0.77 mmol, 77%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 35.6 (d,  $^3J_{\text{PP}}$  = 7.2 Hz, P<sup>V</sup>), 40.0 (d,  $^3J_{\text{PP}}$  = 7.1 Hz, P<sup>III</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.90 (s, br, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 3.18-3.26 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.48 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.58 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.98-7.03 (m, 1H, *p*-Dip), 7.04-7.08 (m, 2H, *m*-Dip), 7.30-7.40 (m, 3H, *o*-Ph<sub>P(III)</sub>, *p*-Ph<sub>P(III)</sub>), 7.44-7.53 (m, 4H, *o*-Ph<sub>P(V)</sub>), 7.61-7.78 (m, 8H, *m*-Ph<sub>P(III)</sub>, *m*-Ph<sub>P(V)</sub>, *p*-Ph<sub>P(V)</sub>), 9.09 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 7.3 Hz, 1H, NH) ppm.

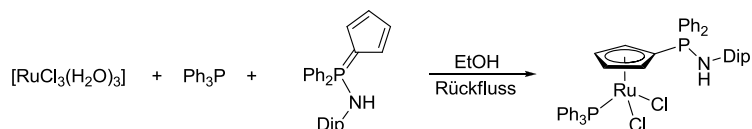
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.6 (s, br, CHMe<sub>2</sub>), 29.4 (s, CHMe<sub>2</sub>), 57.5 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 17.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 59.2 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 17.4 Hz, C<sub>Cp</sub>), 71.2 (s, br C<sub>Cp,ipso</sub>), 124.2 (s, *m*-Dip), 124.2 (s, *p*-Dip), 128.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 9.4 Hz, *o*-Ph<sub>P(III)</sub>), 129.3 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 13.0 Hz, *o*-Ph<sub>P(V)</sub>), 129.7 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.1 Hz, *p*-Ph<sub>P(III)</sub>), 131.4 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.1 Hz, *o*-Dip), 134.2 (s, *p*-Ph<sub>P(V)</sub>), 134.4 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 2.4 Hz, *m*-Ph<sub>P(V)</sub>), 134.9 (d,

$^3J_{\text{PC}} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $m\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ , 135.5 (s, br,  $ipso\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 136.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 40.9 \text{ Hz}$ ,  $ipso\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 149.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.2 \text{ Hz}$ ,  $ipso\text{-Dip}$ ) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 824.1935 (100, ber. für  $[\text{M-Cl}]^+$ : 824.1918).

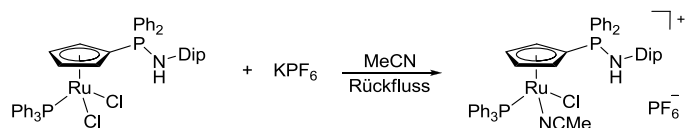
**CHN**:  $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Ru}$  (859.81 g/mol): ber. C 65.65, H 5.51, N 1.63%; gef. C 64.72, H 5.17, N 1.47%; gef. C 64.45, H 5.84, N 1.40%.

#### 4.3.2 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)]$ **2**



500 mg  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (1.9 mmol, 1.0 eq) wurden in 70 mL EtOH gelöst, mit 2.0 g  $\text{Ph}_3\text{P}$  (7.6 mmol, 4.0 eq) und 807 mg  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  (1.9 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 1 d unter Rückfluss erhitzt. Hierbei bildete sich ein brauner Feststoff, wobei es sich um  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  ( $\delta_{\text{P}} = 41.7$  (br) ppm) handelte. Eine weitere Umsetzung des *in situ* generierten Präkursor konnte nicht beobachtet werden.

#### 4.3.3 Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ **3**



47 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)]$  (0.055 mmol, 1.0 eq) und 13 mg  $\text{KPF}_6$  (0.070 mmol, 1.3 eq) wurden in 10 mL MeCN gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das LM wurde im FV entfernt und der Rückstand in DCM gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und im FV zur Trockne eingengt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde 2x mit 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 51 mg (0.05 mmol, 91%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -144.6$  (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 710.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6$ ), 36.7 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ), 45.4 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{\text{III}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.96$  (s, br, 12H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.91 (s,  $\text{NCMe}$ ), 3.15 (s, br, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.26 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.53 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.57 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.15 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.98-7.07 (m, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 7.10-7.36 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.38-7.57 (m, 14H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.58-7.71 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.80-7.90 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 8.03-8.20 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ , NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.9 (s, NCM $\epsilon$ ), 24.0 (s, br, CHMe $\epsilon$ ), 29.6 (s, CHMe $\epsilon$ ), 63.7 (d,  $^1J_{PC}$  = 14.9 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 69.5 (d,  $^{2/3}J_{PC}$  = 11.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 75.1 (d,  $^{2/3}J_{PC}$  = 11.6 Hz, C<sub>Cp</sub>), 81.7 (d,  $^{2/3}J_{PC}$  = 9.5 Hz, C<sub>Cp</sub>), 93.1 (d,  $^{2/3}J_{PC}$  = 21.2 Hz, C<sub>Cp</sub>), 124.5 (br, *m*-Dip, *p*-Dip), 125.7 (s, NCM $\epsilon$ ), 128.8 (d,  $^2J_{PC}$  = 10.1 Hz, *o*-Ph<sub>P(III)</sub>), 129.4 (d,  $^2J_{PC}$  = 13.5 Hz, *o*-Ph<sub>P(V)</sub>), 129.6 (d,  $^4J_{PC}$  = 12.9 Hz, *p*-Ph<sub>P(III)</sub>), 130.9 (d,  $^3J_{PC}$  = 2.3 Hz, *o*-Dip), 133.1 (s, *p*-Ph<sub>P(V)</sub>), 133.3 (s, *m*-Ph<sub>P(V)</sub>), 134.5 (d,  $^3J_{PC}$  = 10.5 Hz, *m*-Ph<sub>P(III)</sub>), 134.9 (d,  $^1J_{PC}$  = 3.9 Hz, *ipso*-Ph<sub>P(V)</sub>), 135.3 (dd,  $^1J_{PC}$  = 40.6 Hz,  $^3J_{PC}$  = 2.8 Hz, *ipso*-Ph<sub>P(III)</sub>), 148.5 (d,  $^2J_{PC}$  = 2.9 Hz, *ipso*-Dip) ppm.

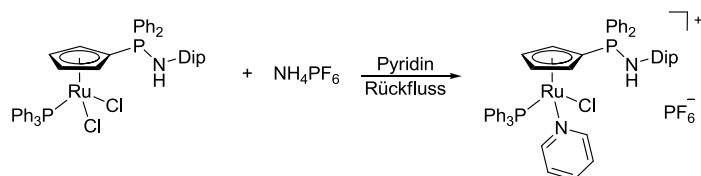
**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -74.2 (d,  $^1J_{PF}$  = 710.9 Hz) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: *m/z* (%) = 865.2190 (1, ber. für [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 865.2184); 824.1935 (100, ber. für [M-PF<sub>6</sub>-NCMe]<sup>+</sup>: 824.1918); 562:1007 (5, ber. für [M-PF<sub>6</sub>-NCMe-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 562.1004); 526.1239 (15, ber. für [Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip)]<sup>+</sup>: 526.1239).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: *m/z* (%) = 144.9648 (100, ber. für [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (*w*), 2962 (*w*), 2740 (*w*), 1587 (*w*), 1481 (*w*), 1435 (*m*), 1385 (*w*), 1363 (*w*), 1338 (*w*), 1320 (*w*), 1260 (*w*), 1178 (*m*), 1111 (*m*), 1093 (*m*), 1025 (*m*), 831 (*s*), 745 (*m*), 725 (*m*), 692 (*m*), 598 (*w*), 556 (*m*), 526 (*m*), 509 (*m*), 457 (*m*), 421 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4 Darstellung von [RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)(pyridin)]PF<sub>6</sub> **4**



86 mg [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)] (0.10 mmol, 1.0 eq) und 44 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.27 mmol, 2.7 eq) wurden in 10 mL Pyridin gelöst und für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das LM wurde im FV entfernt und der Rückstand in DCM gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und im FV zur Trockne eingengt. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wurde 3x mit 20 mL Et<sub>2</sub>O und 1x mit 20 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 82 mg (0.08 mmol, 78%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -144.5 (sept,  $^1J_{PF}$  = 710.8 Hz, PF<sub>6</sub>), 38.0 (d,  $^3J_{PP}$  = 6.7 Hz, P<sup>V</sup>), 45.5 (d,  $^3J_{PP}$  = 6.3 Hz, P<sup>III</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.94 (s, br, 12H, CHMe $\epsilon$ ), 3.11 (s, br, 2H, CHMe $\epsilon$ ), 3.57 (s, br, 1H, H<sub>Cp</sub>), 4.28 (s, br, 1H, H<sub>Cp</sub>), 4.73 (s, br, 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.11 (s, br, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.99-7.06 (m, 6H, H<sub>arom</sub>), 7.40-7.28 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 7.30-7.49 (m, 15H, H<sub>arom</sub>), 7.53-7.69 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 8.19 (d,  $^2J_{PH}$  = 7.7 Hz, 1H, NH), 8.27-8.39 (m, 2H, H<sub>arom</sub>), 8.72-8.74 (m, 2H, H<sub>arom</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.9 (s, NCM<sub>2</sub>), 23.6 (s, br, CHMe<sub>2</sub>), 29.6 (s, CHMe<sub>2</sub>), 60.6 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>), 69.4 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.2 Hz, C<sub>Cp</sub>), 71.7 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.7 Hz, C<sub>Cp</sub>), 81.7 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz, C<sub>Cp</sub>), 97.0 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 17.9 Hz, C<sub>Cp</sub>), 124.4 (s, *m*-Dip), 125.4 (s, *m*-py), 128.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.7 Hz, *o*-Ph<sub>P(III)</sub>), 128.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13.5 Hz, *o*-Ph<sub>P(V)</sub>), 129.3 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, *p*-Dip), 129.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 12.8 Hz, *p*-Ph<sub>P(III)</sub>), 130.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, *o*-Dip), 132.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.4 Hz, *p*-Ph<sub>P(V)</sub>), 133.1 (s, *m*-Ph<sub>P(V)</sub>), 133.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 8.0 Hz, *ipso*-Ph<sub>P(V)</sub>), 134.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz, *m*-Ph<sub>P(III)</sub>), 134.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 2.7 Hz, *ipso*-Ph<sub>P(III)</sub>), 137.2 (s, *p*-py), 148.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.2 Hz, *ipso*-Dip), 155.3 (s, *o*-py) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -74.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 710.9 Hz) ppm.

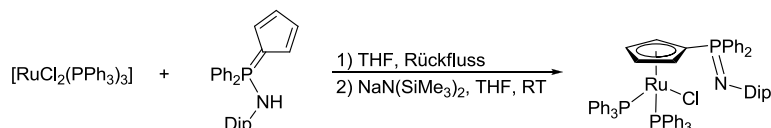
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 824.1926 (100, ber. für [M-PF<sub>6</sub>-py]<sup>+</sup>: 824.1920); 562.1006 (7, ber. für [M-PF<sub>6</sub>-py-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 562.1004); 526.1236 (24, ber. für [Ru(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip)]<sup>+</sup>: 526.1240).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 144.9648 (100, ber. für [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3329 (*w*), 3120 (*w*), 3042 (*w*), 2965 (*w*), 1609 (*w*), 1541 (*w*), 1482 (*w*), 1437 (*w*), 1404 (*w*), 1182 (*w*), 874 (*w*), 833 (*s*), 742 (*m*), 724 (*m*), 693 (*m*), 672 (*m*), 601 (*w*), 556 (*s*), 527 (*m*), 509 (*m*), 498 (*m*), 479 (*m*), 425 (*w*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>52</sub>H<sub>52</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru (1048.42 g/mol): ber. C 59.57, H 5.00, N 2.67%; gef. C 46.95, H 4.68, N 5.72%.

#### 4.3.5 Darstellung von [RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[54]</sup> **5**



240 mg [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0.25 mmol, 1.0 eq) und 107 mg Ph<sub>2</sub>PNHDipC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (0.25 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf RT abgekühlt, mit 46 mg NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.25 mmol, 1.0 eq) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der erhaltene beigefarbene Rückstand in 20 mL DCM gelöst, über Celite<sup>®</sup> filtriert und solange mit DCM gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das LM wurde im FV entfernt und der erhaltene beigefarbene Feststoff getrocknet.

**Ausbeute:** 206 mg (0.19 mmol, 76%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -10.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.2 Hz, P<sup>V</sup>), 35.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.2 Hz, P<sup>III</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 3.40-3.51 (m, 4H, H<sub>Cp</sub>, CHMe<sub>2</sub>), 4.38 (br, 2H, H<sub>Cp</sub>), 5.68 (br, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.75-6.77 (m, 1H, *p*-Dip), 6.89-6.91 (m, 2H, *m*-

Dip), 7.01-7.06 (m, 12H, H<sub>Ph</sub>), 7.17-7.22 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 7.34-7.43 (m, 18H, H<sub>Ph</sub>), 7.55-7.61 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

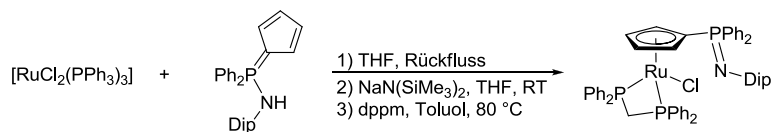
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 24.1 (s, CHMe<sub>2</sub>), 28.8 (s, CHMe<sub>2</sub>), 80.1 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C<sub>CP</sub>), 83.6 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.7 Hz, C<sub>CP</sub>), 119.2 (s, *p*-Dip), 123.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.0 Hz, *m*-Dip), 128.0 (vt, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CP'</sub> = 4.7 Hz, *o*-Ph<sub>P(III)</sub>), 128.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, *m*-Ph<sub>P(V)</sub>), 129.4 (s, *p*-Ph<sub>P(III)</sub>), 131.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.7 Hz, *o*-Dip), 133.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.8 Hz, *o*-Ph<sub>P(V)</sub>), 134.9 (vt, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>3</sup>J<sub>CP'</sub> = 4.9 Hz, *m*-Ph<sub>P(III)</sub>), 135.3 (s, *p*-Ph<sub>P(V)</sub>), 139.0 (vt, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 20.4 Hz, *ipso*-Ph<sub>P(III)</sub>), 143.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>1</sup>J<sub>CP'</sub> = 7.0 Hz, *ipso*-Dip) ppm.<sup>4</sup>

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 1086.2875 (2, ber. für [M+H]<sup>+</sup>: 1086.2836), 824.1937 (100, ber. für [M+H-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 824.1920).

**IR** (Reinsubstanz): ν̃ = 3048 (*m*), 2958 (*m*), 2861 (*m*), 1431 (*s*), 1375 (*m*), 1107 (*m*), 1087 (*m*), 839 (*w*), 742 (*s*), 693 (*vs*), 519 (*vs*), 418 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

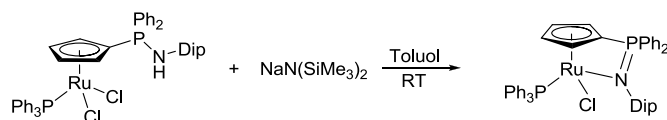
**CHN**: C<sub>65</sub>H<sub>61</sub>ClNP<sub>3</sub>Ru (1085.65 g/mol): ber. C 71.91, H 5.66, N 1.29%; gef. C 72.03, H 5.70, N 1.34%.

#### 4.3.6 Versuch der Darstellung von [RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip)(dppm)]



240 mg [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0.25 mmol, 1.0 eq) und 107 mg Ph<sub>2</sub>PNHDipC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (0.25 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf RT abgekühlt, mit 46 mg NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.25 mmol, 1.0 eq) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der erhaltene Rückstand zusammen mit 96 mg dppm (0.25 mmol, 1.0 eq) in 15 mL Toluol gelöst und für 12 h auf 80 °C erhitzt. Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zeigte 9 Signale im Bereich zwischen -10.5 und 37.6 ppm.

#### 4.3.7 Versuch der Darstellung von [RuCl(η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip)(PPh<sub>3</sub>)]

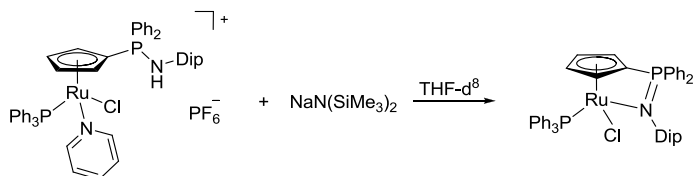


43 mg [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)] (0.05 mmol, 1.0 eq) und 9 mg NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.05 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst und für 3 h bei RT gerührt. Eine

<sup>4</sup> Die Signale C<sub>CP,ipso</sub> und *ipso*-Ph<sub>P(V)</sub> wurden unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

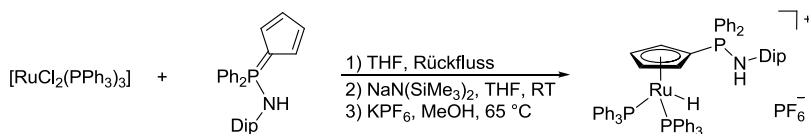
Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab als Hauptprodukt (ca. 80%)  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]$ .

#### 4.3.8 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)]$



30 mg  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)(\text{pyridin})]\text{PF}_6$  (0.029 mmol, 1.0 eq) und 5.24 mg  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.029 mmol, 1.0 eq) wurden in der *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.5 mL  $\text{THF-d}^8$  gelöst. Eine Reaktionskontrolle direkt nach Start der Reaktion zeigt keine Umsetzung. Eine erneute Reaktionskontrolle nach 1 d bei RT zeigt 5 neue Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte zusätzlich kein freiwerdendes Pyridin beobachtet werden.

#### 4.3.9 Darstellung von $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ <sup>[54]</sup> **6**



240 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.25 mmol, 1.0 eq) und 107 mg  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_3\text{H}_4$  (0.25 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf RT abgekühlt, mit 46 mg  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.25 mmol, 1.0 eq) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der erhaltene Rückstand zusammen mit 46 mg  $\text{KPF}_6$  (0.25 mmol, 1.0 eq) in 15 mL MeOH gelöst und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das LM wurde im FV entfernt, der lilafarbene Rückstand in 20 mL DCM gelöst und über einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des LM im FV und Extraktion des Feststoffes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (4x, je 20 mL) wurde das Produkt als lilafarbenes Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 242 mg (0.20 mmol, 81%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -145.4 (sept,  $^1J_{\text{FP}}$  = 710.6 Hz,  $\text{PF}_6$ ), 35.5 (s,  $\text{P}^{\text{V}}$ ), 61.2 (s,  $\text{P}^{\text{III}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -10.79 (t,  $^2J_{\text{HP}}$  = 34.7 Hz, 1H,  $\text{RuH}$ ), 0.71 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 12H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.89 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.53 (br, 2H,  $\text{H}_{\text{CP}}$ ), 4.78 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 9.2 Hz,

1H, NH), 5.29 (br, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.00-7.05 (m, 2H, *m*-Dip), 7.06-7.13 (m, 13H, *p*-Dip, H<sub>Ph</sub>), 7.19-7.29 (m, 18H, H<sub>Ph</sub>), 7.42-7.49 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 7.65-7.70 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 23.8 (s, CHMe<sub>2</sub>), 29.6 (s, CHMe<sub>2</sub>), 84.8 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.4 Hz, C<sub>Cp</sub>), 91.6 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.4 Hz, C<sub>Cp</sub>), 123.2 (s, *p*-Dip), 125.3 (s, *m*-Dip), 128.3 (vt, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CP'</sub> = 4.7 Hz, *o*-Ph<sub>P(III)</sub>), 129.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.2 Hz, *m*-Ph<sub>P(V)</sub>), 129.8 (s, *p*-Ph<sub>P(III)</sub>), 130.3 (s, *o*-Dip), 134.1 (vt, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>3</sup>J<sub>CP'</sub> = 5.3 Hz, *m*-Ph<sub>P(III)</sub>), 134.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.7 Hz, *o*-Ph<sub>P(V)</sub>), 135.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, *p*-Ph<sub>P(V)</sub>), 139.0 (vt, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>1</sup>J<sub>CP'</sub> = 21.9 Hz, *ipso*-Ph<sub>P(III)</sub>), 148.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, *ipso*-Dip) ppm.<sup>5</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -73.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 710.5 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

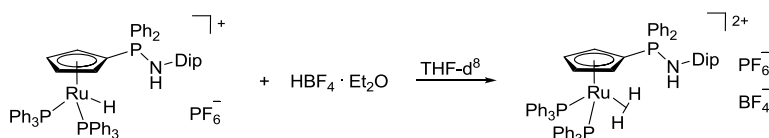
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 1052.3253 (100, ber. für [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 1052.3229).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 144.9645 (100, ber. für [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz): ν̃ = 3296 (*br*, *m*), 3053 (*m*), 2962 (*m*), 2866 (*m*), 1923 (*w*), 1434 (*s*), 1177 (*m*), 1111 (*m*), 1087 (*m*), 834 (*vs*), 743 (*s*), 692 (*vs*), 557 (*s*), 522 (*s*), 423 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

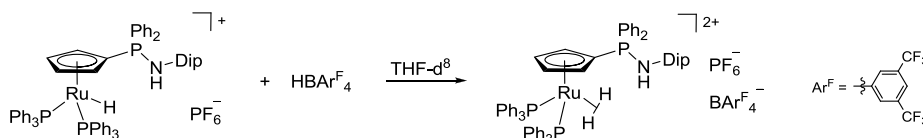
**CHN**: C<sub>65</sub>H<sub>63</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>4</sub>Ru (1197.18 g/mol): ber. C 65.21, H 5.30, N 1.17%; gef. C 65.73, H 5.41, N 1.26%.

#### 4.3.10 Versuch der Darstellung von [RuH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]



25 mg [RuH(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (0.021 mmol, 1.0 eq) und 3 mg HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O (0.021 mmol, 1.0 eq) wurden in einem NMR-Röhrchen in 0.5 mL THF-d<sup>8</sup> gelöst. Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie direkt nach Start der Reaktion zeigte neben hauptsächlich noch nicht umgesetztem Edukt 6 weitere <sup>31</sup>P-Signale. Eine erneute Reaktionskontrolle nach 2 d ergab weiterhin ein Produktgemisch (22 Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum) und auch im <sup>1</sup>H-NMR konnte kein charakteristisches Signal beobachtet werden.

#### 4.3.11 Versuch der Darstellung von [RuH<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]



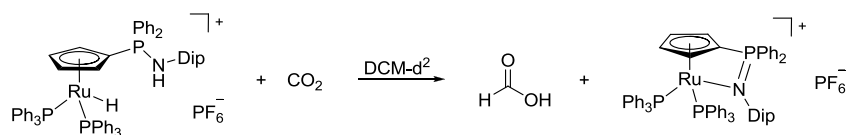
30 mg [RuH(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (0.025 mmol, 1.0 eq) und 22 mg *Brookhart's acid* (HBAr<sup>F</sup><sub>4</sub>; Ar<sup>F</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; 0.025 mmol, 1.0 eq) wurden in einem NMR-Röhrchen in

<sup>5</sup> Die Signale C<sub>Cp,ipso</sub> und *ipso*-Ph<sub>P(V)</sub> wurden unter Standardbedingungen nicht beobachtet.



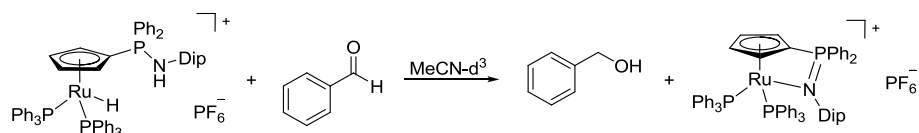
0.5 mL THF-d<sup>8</sup> gelöst. Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie direkt nach Start der Reaktion zeigte neben hauptsächlich noch nicht umgesetztem Edukt 11 weitere <sup>31</sup>P-Signale. Eine erneute Reaktionskontrolle nach 24 h ergab weiterhin ein Produktgemisch, allerdings konnte im <sup>1</sup>H-NMR bei  $\delta = -10.68$  ppm das Triplett des Eduktes festgestellt werden.

#### 4.3.12 1. Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$



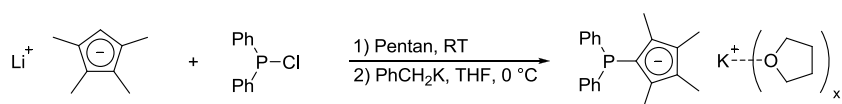
30 mg  $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (0.025 mmol, 1.0 eq) wurden in 0.7 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Es wurden Referenz-Spektren (<sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR) aufgenommen und anschließend für 15 min bei RT  $\text{CO}_2$  durch die Lösung geleitet. Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte keinen Hinweis auf die Bildung von Ameisensäure geben. Die Reaktionslösung wurde mit 3.5  $\mu\text{L}$   $\text{NEt}_3$  (0.025 mmol, 1.0 eq) versetzt und erneut wurde bei RT für 15 min  $\text{CO}_2$  durch die Lösung geleitet. Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte wiederum keinen Hinweis auf die Bildung von Ameisensäure geben und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum konnte eine langsame Zersetzung des Komplexes festgestellt werden.

#### 4.3.13 2. Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$



30 mg  $[\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (0.025 mmol, 1.0 eq) wurden in 0.7 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst und mit 2.53  $\mu\text{L}$  Benzaldehyd (0.025 mmol, 1.0 eq) versetzt. Eine Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte keinen Hinweis auf die Bildung von Benzylalkohol geben. Auch Verlängerung der Reaktionsdauer auf mehrere Tage konnte keine Bildung des Produktes erzielen. Bei Erwärmen der Reaktionslösung auf 50 °C konnte nur die Zersetzung des Komplexes nachgewiesen werden.

#### 4.3.14 Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{K} \times \text{THF}^{[133]}$ **10**



1.3 g  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}]\text{Li}$  (10.15 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL Pentan suspendiert und bei RT mit 2.46 g  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (11.17 mmol, 1.1 eq) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt, über Celite<sup>®</sup> filtriert und anschließend 3x mit 10 mL Pentan gewaschen. Nach Entfernen des LM wurden 2.49 g  $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{H}$  (8.13 mmol, 80%) als gelbes Öl erhalten. Das Öl wurde in 30 mL THF aufgenommen und bei 0 °C mit 1.12 g Benzylkalium (8.61 mmol, 1.1 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf RT gebracht und alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt. Der weiße Rückstand wurde 2x mit 15 mL Pentan gewaschen und getrocknet wodurch das Produkt als Etherat mit THF erhalten wurde.

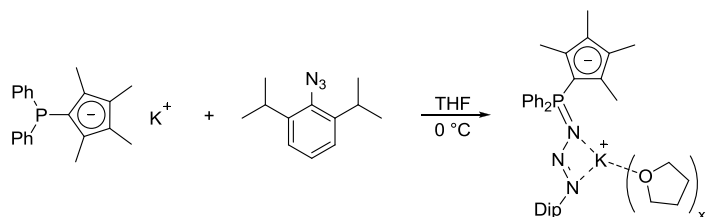
**Ausbeute:** 3.13 g (7.51 mmol, 74%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, Pyridin- $\text{d}^5$ ):  $\delta = -25.9$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz, Pyridin- $\text{d}^5$ ):  $\delta = 1.58$ -1.64 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{THF}}$ ), 2.35 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{CP}}$ ), 2.49 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{CP}}$ ), 3.61-3.68 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{THF}}$ ), 7.08-7.17 (m, 2H,  $p$ -Ph), 7.20-7.26 (m, 4H,  $o$ -Ph), 7.82-7.91 (m, 4H,  $m$ -Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, Pyridin- $\text{d}^5$ ):  $\delta = 12.4$  (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.6$  Hz,  $\text{Me}_{\text{CP}}$ ), 14.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.4$  Hz,  $\text{Me}_{\text{CP}}$ ), 25.9 (s,  $\text{C}_{\text{THF}}$ ), 67.9 (s,  $\text{C}_{\text{THF}}$ ), 95.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 113.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 118.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 126.1 (s,  $p$ -Ph), 128.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz,  $o$ -Ph), 132.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 17.8$  Hz,  $m$ -Ph), 145.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 12.6$  Hz,  $ipso$ -Ph) ppm.

#### 4.3.15 Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}_3\text{Dip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K} \times \text{THF}$ **11**



417 mg  $[\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{K} \times \text{THF}$  (1.00 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und tropfenweise mit 203 mg  $\text{DipN}_3$  (1.00 mmol, 1.0 eq) versetzt. Es konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde für 4 h bei 0 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und im FV zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene blass braune Feststoff wurde 3x mit 20 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 508 mg (0.82 mmol, 82%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, Pyridin-d<sup>5</sup>):  $\delta$  = 17.3 ppm.

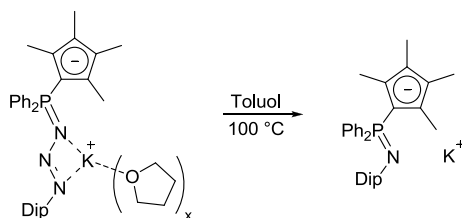
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, Pyridin-d<sup>5</sup>):  $\delta$  = 1.14 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 10.7 Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.56-1.65 (m, 4H, H<sub>THF</sub>), 2.05 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.26 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 3.58 (sept.,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.61-3.70 (m, 4H, H<sub>THF</sub>), 7.10-7.30 (m, 7H, *p*-Dip, *m*-Dip, *o*-Ph), 7.31-7.40 (m, 2H, *p*-Ph), 8.08-8.15 (m, 4H, *m*-Ph) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, Pyridin-d<sup>5</sup>):  $\delta$  = 12.1 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.2 Hz, Me<sub>Cp</sub>), 14.3 (s, Me<sub>Cp</sub>), 24.0 (s, CHMe<sub>2</sub>), 25.9 (s, C<sub>THF</sub>), 27.8 (s, CHMe<sub>2</sub>), 67.9 (s, C<sub>THF</sub>), 82.4 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 128.1 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 117.6 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 16.7 Hz, C<sub>Cp</sub>), 118.3 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 14.2 Hz, C<sub>Cp</sub>), 123.5 (s, *m*-Dip), 125.0 (s, *p*-Dip), 128.2 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 10.8 Hz, *o*-Ph), 130.7 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.4 Hz, *p*-Ph), 134.3 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 8.5 Hz, *m*-Ph), 136.4 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 86.9 Hz, *ipso*-Ph), 141.6 (s, *o*-Dip), 150.8 (s, *ipso*-Dip) ppm.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (*w*), 2958 (*m*), 2924 (*m*), 2853 (*m*), 1588 (*w*), 1575 (*w*), 1436 (*m*), 1399 (*m*), 1361 (*m*), 1295 (*s*), 1195 (*m*), 1139 (*s*), 1106 (*vs*), 1081 (*s*), 1027 (*s*), 977 (*vs*), 816 (*m*), 801 (*m*), 772 (*m*), 761 (*s*), 749 (*s*), 715 (*s*), 706 (*s*), 694 (*m*), 606 (*s*), 587 (*s*), 574 (*s*), 540 (*s*), 513 (*s*), 500 (*s*), 485 (*s*), 456 (*s*), 431 (*m*), 409 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>37</sub>H<sub>47</sub>KN<sub>3</sub>OP (619.86 g/mol) : ber. C 71.69, H 7.64, N 6.78%; gef. C 66.29, H 6.86, N 5.53%; gef. C 65.16, H 6.76, N 5.51%.

#### 4.3.16 Darstellung von [Ph<sub>2</sub>P(NDip)C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>]K **12**



167 mg [Ph<sub>2</sub>P(N<sub>3</sub>Dip)C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>]K x THF (0.27 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Toluol vorgelegt und über 3 d auf 100 °C erhitzt wobei eine Gasentwicklung und ein farbloser Niederschlag beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt, alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt und der Rückstand 3x mit 20 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknung im FV wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 91 mg (0.18 mmol, 65%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  = -4.3 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  = 1.10 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.64 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 1.83 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 3.83 (sept.,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 6.57-6.61 (m, 1H, *p*-Dip) 6.89-6.93 (m, 2H, *m*-Dip), 7.23-7.28 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph), 8.09-8.15 (m, 4H, *m*-Ph) ppm.

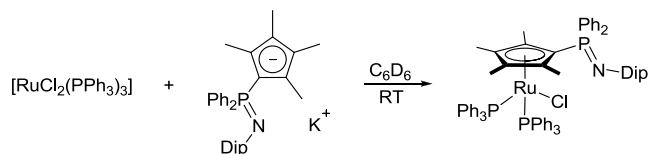
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta$  = 11.3 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.0 Hz,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.9 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 0.8 Hz,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 23.4 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 29.3 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 90.0 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 101.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 115.5 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 14.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 116.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 13.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 117.1 (d,  $^5J_{\text{PC}}$  = 3.7 Hz, *p*-Dip), 122.3 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 3.1 Hz, *m*-Dip), 127.8 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 11.5 Hz, *o*-Ph), 129.1 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.5 Hz, *p*-Ph), 132.1 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 9.3 Hz, *m*-Ph), 142.9 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 106.9 Hz, *ipso*-Ph), 145.8 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 6.6 Hz, *o*-Dip), 152.0 (s, *ipso*-Dip) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 482.2980 (100, ber. für  $[\text{M-K}+2\text{H}]^+$ : 482.2971).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3054 (*w*), 2962 (*m*), 2901 (*m*), 2852 (*m*), 1581 (*w*), 1447 (*m*), 1423 (*s*), 1377 (*w*), 1352 (*m*), 1333 (*s*), 1283 (*s*), 1219 (*w*), 1177 (*w*), 1144 (*m*), 1121 (*m*), 1103 (*m*), 1094 (*m*), 1050 (*w*), 1027 (*m*), 1012 (*m*), 947 (*w*), 932 (*w*), 797 (*w*), 782 (*m*), 750 (*s*), 738 (*s*), 705 (*s*), 693 (*s*), 657 (*m*), 635 (*w*), 574 (*s*), 545 (*s*), 518 (*s*), 494 (*s*), 459 (*s*), 426 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{KNP}$  (519.74 g/mol): ber. C 76.26, H 7.56, N 2.69%; gef. C 71.51, H 7.26, N 3.12%; gef. C 70.95, H 6.97, N 3.94%.

#### 4.3.17 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]$

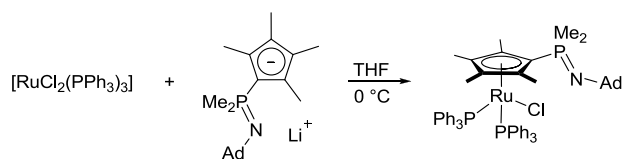


38 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.04 mmol, 1.0 eq) und 20 mg  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{C}_5\text{Me}_4]\text{K}$  (0.04 mmol, 1.0 eq) wurden in einer *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen und mit 0.7 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  versetzt. Der Fortgang der Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte allerdings nur eine unselektive Reaktion beobachtet werden. So wurden nach 4 d bereits 20 Signale detektiert, wobei sich der Präkursor zum größten Teil umgesetzt hatte und freies  $\text{Ph}_3\text{P}$  ( $\delta$  = -5.5 ppm) beobachtet werden konnte.

Mittels Massenspektrometrie konnte allerdings neben freiem Liganden ( $m/z$ : 480.5; 100%) auch ein rutheniumhaltiges Fragment ( $m/z$ : 1108.2; 10%) zugeordnet werden.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  = 1106.3692 (ber. für  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NDip})(\text{PPh}_3)_2]^+$ : 1106.3695).

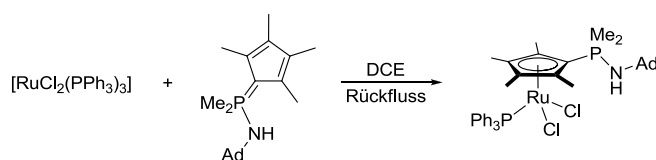
#### 4.3.18 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})(\text{PPh}_3)_2]$



240 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.25 mmol, 1.0 eq) in 20 mL THF wurde bei 0 °C mit 84 mg  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NAd})\text{C}_5\text{Me}_4$  (0.25 mmol, 1.0 eq) versetzt und über Nacht auf RT gebracht. Hierbei konnte eine Farbänderung von bordeauxfarben nach braun beobachtet werden. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (10 Signale).

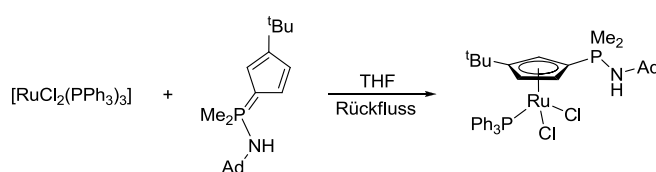
*Anmerkung:* Eine analoge Reaktion in Toluol bei -10 °C ergab ebenfalls ein Produktgemisch (7 Signale).

#### 4.3.19 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd})(\text{PPh}_3)_2]$



240 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.25 mmol, 1.0 eq) und 83 mg  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NHAd})\text{C}_5\text{Me}_4$  (0.25 mmol, 1.0 eq) wurden mit 20 mL DCE versetzt und 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR ergab ein Produktgemisch (10 Signale).

#### 4.3.20 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{NHAd})(\text{PPh}_3)_2]$



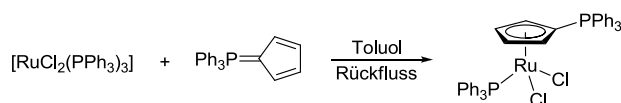
240 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.25 mmol, 1.0 eq) und 83 mg  $\text{Me}_2\text{P}(\text{NHAd})\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$  (0.25 mmol, 1.0 eq) wurden mit 15 mL THF versetzt und 2.5 h unter Rückfluss erhitzt wobei sich eine orange/braune Suspension bildete. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR ergab 3 Signale in gleichem Verhältnis ( $\delta = -5.1$  ( $\text{PPh}_3$ ); 18.3; 45.0 ppm). Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der erhaltene Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Hierbei bildete sich eine rote Lsg. und ein grüner Feststoff. Eine erneute NMR-spektroskopische Messung der roten Lösung ergab allerdings ein Produktgemisch (7 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Eine massenspektrometrische Untersuchung ergab neben hauptsächlich protoniertem Liganden ( $m/z$ : 332.4; 100%) mehrere rutheniumhaltige Peaks. Hierbei konnte einem Peak auch ein Fragment zugeordnet werden.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z = 958.3379$  (8, ber. für  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{BuPMe}_2\text{NAd})(\text{PPh}_3)_2]^+$ : 958.3384).

*Anmerkung:* Eine analoge Umsetzung in DCE ergab ebenfalls ein Produktgemisch (8 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum).

## 4.4 Umsetzungen mit CpPC-Ligandsystemen

### 4.4.1 Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$ **16**



278 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.29 mmol, 1.0 eq) und 96 mg  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (0.29 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Toluol suspendiert und für 20 h unter Rückfluss erhitzt wobei sich ein rot/brauner Niederschlag bildete. Das LM wurde zur Hälfte eingengt, mit 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und in eine Fritte überführt. Nach zweimaligem Waschen mit 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und Trocknen im FV wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 184 mg (0.24 mmol, 82%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.8$  ( $\text{P}^{\text{V}}$ ), 39.0 ( $\text{P}^{\text{III}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.37$  (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.53 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.22-7.28 (m, 9H,  $o\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ,  $p\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 7.56-7.65 (m, 6H,  $m\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 7.67-7.78 (m, 9H,  $o\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ,  $p\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 7.92-8.02 (m, 6H,  $m\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ) ppm.

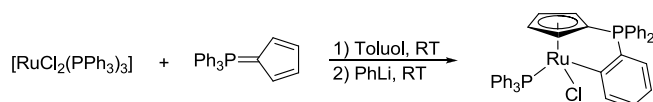
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.0$  (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 106.7$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 25.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 9.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 81.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 15.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.3 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 91.9$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz,  $ipso\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 127.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.8$  Hz,  $o\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 128.8 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz,  $p\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 129.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.9$  Hz,  $m\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 134.1 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.9$  Hz,  $p\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 134.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.0$  Hz,  $o\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 134.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.8$  Hz,  $m\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 136.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 41.1$  Hz,  $ipso\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 725.0871 (100, ber. für  $[\text{M-Cl}]^+$ : 725.0870).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3040$  ( $w$ ), 1584 ( $w$ ), 1480 ( $m$ ), 1432 ( $m$ ), 1400 ( $m$ ), 1164 ( $m$ ), 1107 ( $m$ ), 1091 ( $m$ ), 1020 ( $m$ ), 996 ( $m$ ), 887 ( $m$ ), 823 ( $m$ ), 748 ( $m$ ), 723 ( $m$ ), 690 ( $s$ ), 590 ( $m$ ), 563 ( $m$ ), 525 ( $s$ ), 500 ( $s$ ), 472 ( $m$ ), 451 ( $m$ ), 430 ( $m$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

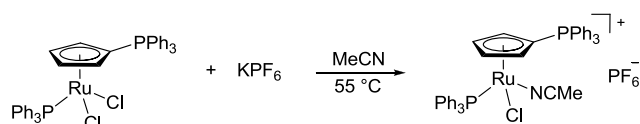
**CHN:**  $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  (760.63 g/mol): ber. C 64.74, H 4.51%; gef. C 63.93, H 4.62%; gef. C 64.31, H 4.61%.

#### 4.4.2 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4))(\text{PPh}_3)]$



147 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.15 mmol, 1.0 eq) und 50 mg  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (0.15 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und für 4 h bei RT gerührt. Diese Suspension wurde anschließend mit 0.3 mL PhLi (0.5M in  $n\text{Bu}_2\text{O}$ , 0.15 mmol, 1.0 eq) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigt neben vollständigem Umsatz des Präkursors und freiem  $\text{PPh}_3$  (-5.2 ppm, 56%) primär freien Ligand (12.6 ppm, 22%). Neben diesen zuordenbaren Signalen wurden 4 weitere Signale beobachtet.

#### 4.4.3 Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ **17**



260 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  (0.34 mmol, 1.0 eq) und 62 mg  $\text{KPF}_6$  (0.34 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL MeCN gelöst und auf 55 °C erhitzt. Hierbei wurde eine Farbänderung von braun, über grün nach orange beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 55 °C gerührt, auf RT abgekühlt, zentrifugiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Das LM wurde im FV entfernt und der orange/gelbe Rückstand 2x mit 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 184 mg (0.24 mmol, 82%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -145.2 (d,  $^2J_{\text{PF}} = 712.1$  Hz,  $\text{PF}_6$ ), 22.5 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 4.5$  Hz,  $\text{P}^{\text{V}}$ ), 45.0 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 3.6$  Hz,  $\text{P}^{\text{III}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.48 (d,  $^5J_{\text{PH}} = 1.3$  Hz, 3H,  $\text{NCMe}$ ), 3.29-3.35 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.27-4.32 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.89-4.94 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.27-5.31 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.34-7.40 (m, 9H,  $o\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ,  $p\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 7.46-7.55 (m, 6H,  $o\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 7.65-7.73 (m, 6H,  $m\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 7.92-8.02 (m, 9H,  $p\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ,  $m\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.0 (s,  $\text{NCMe}$ ), 59.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 94.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 69.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 78.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 14.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 80.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 9.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 86.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.8 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 92.5$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz,  $ipso\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 125.4 (s,  $\text{NCMe}$ ), 128.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz,  $o\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 130.0 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz,  $p\text{-Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 130.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 13.0$  Hz,  $m\text{-Ph}_{\text{P(V)}}$ ),

133.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 44.6$  Hz, *ipso*-Ph<sub>P(III)</sub>), 134.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.2$  Hz, *o*-Ph<sub>P(V)</sub>), 134.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz, *m*-Ph<sub>P(III)</sub>), 134.7 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz, *p*-Ph<sub>P(V)</sub>) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -74.2$  (d,  $^1J_{\text{PF}} = 710.9$  Hz) ppm.

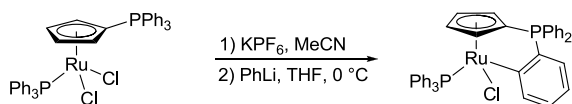
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 725.0871 (100, ber. für  $[\text{M-PF}_6\text{-MeCN}]^+$ : 725.0870).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 144.9648 (100, ber. für  $[\text{PF}_6]^-$ : 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3055$  (*w*), 2927 (*w*), 1587 (*w*), 1482 (*w*), 1482 (*m*), 1435 (*m*), 1406 (*m*), 1312 (*w*), 1171 (*m*), 1109 (*m*), 1094 (*m*), 1024 (*m*), 998 (*m*), 829 (*s*), 747 (*m*), 723 (*m*), 690 (*s*), 617 (*m*), 600 (*m*), 556 (*s*), 526 (*s*), 510 (*s*), 470 (*m*), 426 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

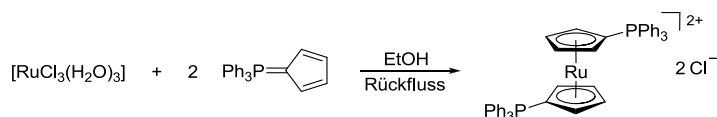
**CHN**:  $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$  (911.20 g/mol): ber. C 56.68, H 4.09, N 1.54%; gef. C 54.62, H 4.04, N 1.79%; gef. C 55.00, H 4.00, N 1.85%.

#### 4.4.4 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4))(\text{PPh}_3)]$



88 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  (0.12 mmol, 1.0 eq) und 28 mg  $\text{KPF}_6$  (0.15 mmol, 1.25 eq) wurden in 10 mL MeCN gelöst und für 1 h bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen des LM wurde der orange/braune Rückstand in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 0.24 mL PhLi (0.5M in  $n\text{Bu}_2\text{O}$ ) versetzt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab nach 2 d eine vollständige Umsetzung des *in situ* erzeugten  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ . Hierbei konnte allerdings nur ein Produktgemisch erhalten werden (9 Signale).

#### 4.4.5 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ **18Cl<sub>2</sub>**



131 mg  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (0.5 mmol, 1.0 eq) und 326 mg  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (1.0 mmol, 2.0 eq) wurden mit 20 mL EtOH versetzt und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelgrüne Suspension wurde bei RT über Celite<sup>®</sup> filtriert und mit wenig EtOH gewaschen. Das Filtrat wurde im FV zur Trockne eingeeengt, in 20 mL Et<sub>2</sub>O suspendiert und in eine Fritte überführt. Nach Waschen mit 10 mL Et<sub>2</sub>O und 15 mL Pentan wurde der schwarze Feststoff im FV getrocknet.

**Ausbeute**: 260 mg (0.32 mmol, 63%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.9$  ppm.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.80 (s, br, 4H, H<sub>Cp</sub>), 5.33 (s, br, 4H, H<sub>Cp</sub>), 7.56-7.61 (m, 12H, *o*-Ph), 7.62-7.78 (m, 18H, *m*-Ph, *p*-Ph) ppm.

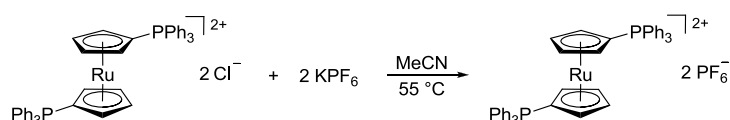
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 68.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 100.3 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 79.9 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 13.4 Hz, C<sub>Cp</sub>), 81.0 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz, C<sub>Cp</sub>), 119.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 92.0 Hz, *ipso*-Ph), 130.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13.0 Hz, *o*-Ph), 133.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.7 Hz, *m*-Ph), 135.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 Hz, *p*-Ph) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 789.1161 (22, ber. für [M-Cl]<sup>+</sup>: 789.1185); 377.0738 (100, ber. für [M-2Cl]<sup>2+</sup>: 377.0747); 327.1296 (79, ber. für [Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>: 327.1297).

**IR** (Reinsubstanz): ν̃ = 3220 (*m*, *br*), 3047 (*m*, *br*), 2967 (*m*, *br*), 1583 (*w*), 1480 (*w*), 1433 (*m*), 1308 (*w*), 1169 (*m*), 1106 (*m*), 1042 (*m*), 995 (*m*), 879 (*w*), 838 (*w*), 751 (*m*), 722 (*s*), 688 (*s*), 615 (*m*), 556 (*s*), 527 (*s*), 510 (*s*), 466 (*s*), 428 (*s*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru (824.72 g/mol): ber. C 66.99, H 4.64%; gef. C 66.21, H 5.19%; gef. C 66.33, H 5.24%.

#### 4.4.6 Darstellung von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **18**



100 mg [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (0.12 mmol, 1.0 eq) und 46 mg KPF<sub>6</sub> (0.25 mmol, 2.1 eq) wurden in 15 mL MeCN gelöst und über Nacht bei 55 °C gerührt. Das LM wurde im FV entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen, filtriert und das LM im FV entfernt. Der schwarze Rückstand wurde mit Et<sub>2</sub>O und Pentan gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 118 mg (0.11 mmol, 94%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -143.8 (sept, <sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 706.4 Hz, PF<sub>6</sub>), 24.0 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 4.75-4.82 (m, 4H, H<sub>Cp</sub>), 4.95-5.02 (m, 4H, H<sub>Cp</sub>), 7.53-7.66 (m, 12H, *o*-Ph), 7.67-7.80 (m, 12H, *m*-Ph), 7.86-7.98 (m, 6H, *p*-Ph) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -73.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706.7 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

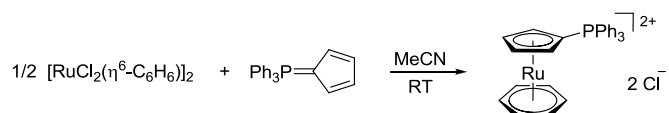
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 899.1130 (19, ber. für [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 899.1141); 377.0738 (100, ber. für [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>: 377.0747); 327.1296 (94, ber. für [Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>: 327.1297).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 144.9649 (100, ber. für [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz): ν̃ = 3122 (*w*), 3062 (*w*), 1586 (*w*), 1483 (*w*), 1438 (*m*), 1312 (*w*), 1171 (*w*), 1109 (*m*), 998 (*w*), 825 (*s*), 748 (*m*), 723 (*s*), 690 (*s*), 607 (*w*), 554 (*s*), 527 (*s*), 510 (*s*), 460 (*w*), 417 (*w*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>F<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Ru (1043.75 g/mol): ber. C 52.93, H 3.67%; gef. C 51.66, H 3.72%; gef. C 48.63, H 3.31%.

#### 4.4.7 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}_2$ **20Cl<sub>2</sub>**



125 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  (0.5 mmol, 0.5 eq) wurden für 45 min. in 10 mL MeCN bei RT gerührt und mit 181 mg  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (0.5 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 d bei RT gerührt wobei sich nach 3 h eine klare braune Lsg. bildete. Das LM wurde im FV entfernt und der erhaltene beigefarbene Feststoff 2x mit 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 280 mg (0.49 mmol, 97%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.4 ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.07 (s, br, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.33 (s, br, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.44 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.65-7.76 (m, 6H, *m*-Ph), 7.87-7.93 (m, 9H, *o*-Ph, *p*-Ph) ppm.

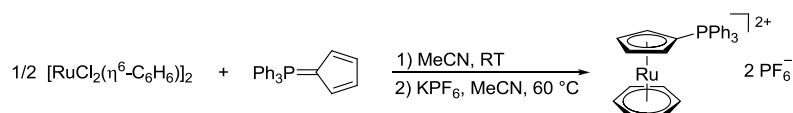
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 79.4 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 93.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 85.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}}$  = 8.7 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 87.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}}$  = 12.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 90.1 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 117.5 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 91.8 Hz, *ipso*-Ph), 131.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 13.3 Hz, *o*-Ph), 134.3 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 11.1 Hz, *m*-Ph), 136.4 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.8 Hz, *p*-Ph) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 789.1209 (5, ber. für  $[\text{M-Cl}]^+$ : 789.1184); 253.0363 (100, ber. für  $[\text{M-2Cl}]^{2+}$ : 253.0366).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 2981 (*m*), 1583 (*v*), 1480 (*m*), 1435 (*m*), 1395 (*m*), 1312 (*m*), 1205 (*m*), 1173 (*m*), 1108 (*s*), 1037 (*m*), 994 (*m*), 831 (*m*), 756 (*m*), 725 (*s*), 691 (*s*), 632 (*m*), 615 (*m*), 557 (*s*), 527 (*s*), 513 (*s*), 463 (*m*), 418 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{PRu}$  (632.56 g/mol): ber. C 60.42, H 4.37%; gef. C 59.62, H 4.67%; gef. C 59.21, H 4.95%.

#### 4.4.8 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$ **20**



416 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  (0.83 mmol, 0.5 eq) wurden für 30 min. in 20 mL MeCN bei RT gerührt und mit 602 mg  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (1.66 mmol, 1.0 eq) in 10 mL MeCN versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend 612 mg  $\text{KPF}_6$  (3.32 mmol, 2.0 eq) hinzugegeben. Die erhaltene braune Suspension wurde für 1 d bei 60 °C gerührt und zur Trockne eingengt. Der braune Rückstand wurde mit 20 mL DCM und 2x mit

20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen, in 20 mL MeCN aufgenommen, über Celite<sup>®</sup> filtriert und 2x mit 15 mL MeCN gespült. Das Filtrat wurde im FV zur Trockne eingengt und der erhaltene farblose Feststoff bei 50 °C im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 1.13 g (1.42 mmol, 86%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -144.2 (d,  $^2J_{\text{PF}} = 706.5$  Hz, PF<sub>6</sub>), 21.7 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 5.68-5.72 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 5.81-5.84 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.01 (s, 6H, H<sub>arom</sub>), 7.58-7.67 (m, 6H, *m*-Ph), 7.77-7.86 (m, 6H, *o*-Ph), 7.97-8.05 (m, 3H, *p*-Ph) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 85.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 86.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 89.8 (s, C<sub>arom</sub>), 118.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 92.0$  Hz, *ipso*-Ph), 131.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13.4$  Hz, *o*-Ph), 135.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz, *m*-Ph), 137.4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.0$  Hz, *p*-Ph) ppm.<sup>6</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -72.7 (d,  $^1J_{\text{PF}} = 706.7$  Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

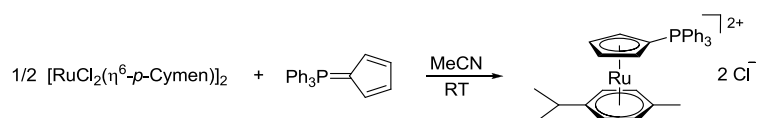
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 651.0384 (4, ber. für [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 651.0382); 253.0363 (100, ber. für [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>: 253.0366).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 144.9648 (100, ber. für [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3105 (*w*), 1583 (*w*), 1485 (*w*), 1439 (*m*), 1398 (*w*), 1315 (*w*), 1207 (*w*), 1180 (*w*), 1111 (*m*), 1069 (*w*), 1043 (*w*), 999 (*w*), 930 (*m*), 875 (*m*), 820 (*s*), 750 (*m*), 726 (*m*), 689 (*m*), 633 (*w*), 554 (*s*), 529 (*m*), 512 (*m*), 458 (*m*), 419 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>F<sub>12</sub>P<sub>3</sub>Ru (795.48 g/mol): ber. C 43.79, H 3.17%; gef. C 43.68, H 3.41%; gef. C 43.10, H 3.32%.

#### 4.4.9 Darstellung von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)]Cl<sub>2</sub> **23**



153 mg [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)]<sub>2</sub> (0.5 mmol, 0.5 eq) und 181 mg Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (0.5 mmol, 1.0 eq) wurden mit 10 mL MeCN versetzt und die erhaltene orangefarbene Suspension über 2 d bei RT gerührt, wobei sich eine braune Suspension bildete. Das LM wurde im FV entfernt und der erhaltene braune Feststoff 2x mit 20 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Der rot/braune Feststoff wurde im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 294 mg (0.47 mmol, 93%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.5 ppm.

<sup>6</sup> Das Signal für das *ipso*-CCp-Atom ist im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum unter Standardbedingungen nicht zu beobachten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.16 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.96 (s, 3H, Me), 2.74 (sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 5.90-5.97 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.10-6.17 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H, H<sub>cym</sub>), 6.68 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H, H<sub>cym</sub>), 7.69-7.82 (m, 6H, *m*-Ph), 7.83-7.92 (m, 9H, *o*-Ph, *p*-Ph) ppm.

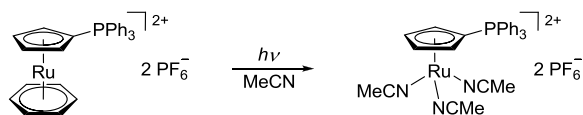
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.4 (s, Me), 23.3 (s, CHMe<sub>2</sub>), 31.8 (s, CHMe<sub>2</sub>), 78.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 93.8$  Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 85.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 85.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 12.6$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 87.5 (s, C<sub>cym</sub>H), 90.4 (s, C<sub>cym</sub>H), 105.6 (s, C<sub>cym</sub>Me), 115.5 (s, C<sub>cym</sub>CHMe<sub>2</sub>), 117.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 91.8$  Hz, *ipso*-Ph), 131.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz, *o*-Ph), 134.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz, *m*-Ph), 136.2 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz, *p*-Ph) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 427.0182 (100, ber. für [M-2Cl]<sup>2+</sup>: 427.0187).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (*m*), 1583 (*v*), 1480 (*m*), 1434 (*m*), 1387 (*m*), 1358 (*m*), 1310 (*m*), 1201 (*m*), 1170 (*m*), 1106 (*s*), 1033 (*m*), 994 (*m*), 879 (*m*), 863 (*m*), 753 (*m*), 725 (*s*), 690 (*s*), 627 (*m*), 556 (*s*), 527 (*s*), 511 (*s*), 462 (*m*), 416 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>PRu (632.56 g/mol): ber. C 62.66, H 5.26%; gef. C 63.14, H 5.59%; gef. C 62.90, H 5.72%.

#### 4.4.10 Darstellung von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>)(NCMe)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **24**



500 mg [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (0.63 mmol, 1.0 eq) wurden in 140 mL MeCN gelöst, in eine Photolyse-Apparatur überführt und unter Wasserkühlung bei RT mit einer Hg-Mitteldrucklampe (UV-Tauchstrahler TQ 150, Fa. HERAEUS) für 7 h bestrahlt. Die erhaltene dunkelgelbe Lsg. wurde mittels Kanüle in einen Kolben überführt und das LM im FV entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, in eine Fritte überführt, 2x mit 15 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet. Es wurde ein beigefarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 458 mg (0.55 mmol, 87%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -144.0 (d,  $^2J_{\text{PF}} = 710.7$  Hz, PF<sub>6</sub>), 24.6 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.33 (s, 9H, NCMe), 4.70-4.75 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.92-4.96 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.67-7.81 (m, 12H, *m*-Ph, *o*-Ph), 7.86-8.96 (m, 3H, *p*-Ph) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 4.1 (s, NCMe), 52.3 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 92.9$  Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 73.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 8.5$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 80.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 118.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 92.3$  Hz, *ipso*-Ph), 127.2 (s,

NCMe), 130.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13.1$  Hz, *o*-Ph), 134.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.7$  Hz, *m*-Ph), 136.1 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.0$  Hz, *p*-Ph) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -73.3$  (d,  $^1J_{\text{PF}} = 711.1$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

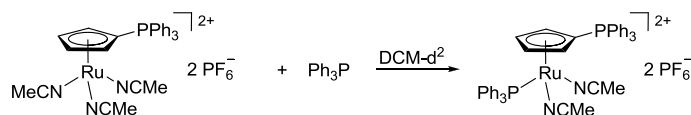
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 275.5515 (30, ber. für  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ : 275.5528); 255.0383 (16, ber. für  $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{NCMe}]^{2+}$ : 255.0395); 214.0120 (100, ber. für  $[\text{M}-2\text{PF}_6-3\text{NCMe}]^{2+}$ : 214.0132).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 144.9648 (100, ber. für  $[\text{PF}_6]^-$ : 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3113$  (*w*), 2942 (*w*), 1588 (*w*), 1485 (*w*), 1439 (*w*), 1406 (*w*), 1176 (*m*), 1110 (*m*), 1025 (*w*), 998 (*w*), 823 (*s*), 750 (*m*), 724 (*m*), 690 (*m*), 615 (*w*), 555 (*s*), 527 (*m*), 511 (*m*), 479 (*m*), 430 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{P}_3\text{Ru}$  (840.52 g/mol): ber. C 41.44, H 3.36, N 5.00%; gef. C 40.20, H 3.36, N 5.62%; gef. C 40.46, H 3.17, N 5.21%.

#### 4.4.11 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$ **27**



25 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.03 mmol, 1.0 eq) und 7.8 mg  $\text{PPh}_3$  (0.03 mmol, 1.0 eq) wurden in einer *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 1.5 h konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein vollständiger Umsatz nachgewiesen werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen. Nach Trocknen am Feinvakuum wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -145.2$  (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 711.0$  Hz,  $\text{PF}_6$ ), 21.3 ( $\text{P}^{\text{V}}$ ), 48.2 ( $\text{P}^{\text{III}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.84$  (d,  $^5J_{\text{PH}} = 1.3$  Hz, 6H, NCMe), 4.09 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.19 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.29 (m, 6H, *m*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 7.49 (m, 9H, *o*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ , *p*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 7.79 (m, 12H, *o*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ , *m*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 7.89 (m, 3H, *p*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.8$  (s, NCMe), 61.1 (*ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 77.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 86.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 118.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 92.5$  Hz, *ipso*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 128.2 (s, NCMe), 129.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.4$  Hz, *o*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 130.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13.1$  Hz, *o*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 131.5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz, *p*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 131.7 (d,

$^1J_{\text{PC}} = 47.3 \text{ Hz}$ , *ipso*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ),  $134.0 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 10.7 \text{ Hz, } m\text{-Ph}_{\text{P(III)}})$ ,  $134.7 \text{ (d, } ^3J_{\text{PC}} = 10.7 \text{ Hz, } m\text{-Ph}_{\text{P(V)}})$ ,  $136.0 \text{ (d, } ^4J_{\text{PC}} = 3.0 \text{ Hz, } p\text{-Ph}_{\text{P(V)}})$  ppm.<sup>7</sup>

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -73.3 \text{ (d, } ^1J_{\text{PF}} = 711.1 \text{ Hz, PF}_6\text{)}$  ppm.

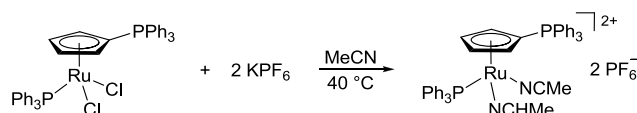
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 917.1344 (1, ber. für  $[\text{M-PF}_6]^+$ : 917.1359); 255.0383 (16, ber. für  $[\text{M-2PF}_6\text{-NCMe}]^{2+}$ : 255.0395); 214.0120 (100, ber. für  $[\text{M-2PF}_6\text{-3NCMe}]^{2+}$ : 214.0132).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 144.9648 (100, ber. für  $[\text{PF}_6]^-$ : 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3055 \text{ (w)}$ ,  $1586 \text{ (w)}$ ,  $1482 \text{ (w)}$ ,  $1435 \text{ (m)}$ ,  $1313 \text{ (w)}$ ,  $1165 \text{ (w)}$ ,  $1109 \text{ (w)}$ ,  $1091 \text{ (w)}$ ,  $1026 \text{ (w)}$ ,  $998 \text{ (w)}$ ,  $832 \text{ (s)}$ ,  $744 \text{ (m)}$ ,  $724 \text{ (m)}$ ,  $691 \text{ (s)}$ ,  $618 \text{ (w)}$ ,  $556 \text{ (s)}$ ,  $527 \text{ (s)}$ ,  $511 \text{ (s)}$ ,  $469 \text{ (w)}$ ,  $424 \text{ (w)}$   $\text{cm}^{-1}$ .

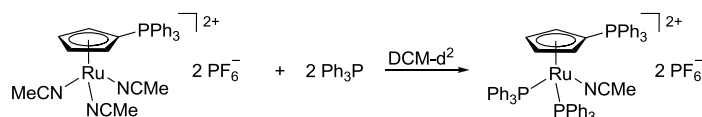
**CHN**:  $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_4\text{Ru}$  (1061.76 g/mol): ber. C 50.90, H 3.80, N 2.64%; gef. C 50.77, H 3.74, N 1.95%.

#### 4.4.12 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$



152 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  (0.2 mmol, 1.0 eq) und 74 mg  $\text{KPF}_6$  (0.4 mmol, 2.0 eq) wurden in 20 mL MeCN für 2.5 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Die erhaltene Suspension wurde zentrifugiert, über einen Spritzenfilter filtriert und das LM im FV entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde mit 25 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und 25 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten das Vorhandensein von  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ , weshalb der orangefarbene Feststoff wiederum in 20 mL MeCN gelöst, mit einem Überschuss  $\text{KPF}_6$  (105 mg, 0.57 mmol) versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt wurde. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte eine Umsetzung zum gewünschten Komplex detektiert werden. Allerdings lag neben diesem noch  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  sowie andere Nebenprodukte im Produktgemisch vor.

#### 4.4.13 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$



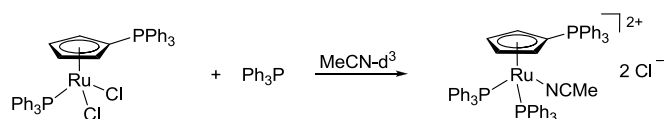
25 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.03 mmol, 1.0 eq) und 15.6 mg  $\text{PPh}_3$  (0.06 mmol, 2.0 eq) wurden in einer *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

<sup>7</sup> Die Resonanz des  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ -Atoms konnte nur durch Kreuzsignale im HMBC-NMR-Spektrum beobachtet werden.

gelöst. Reaktionskontrollen mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnten zeigen, dass bei RT die Substitution eines zweiten NCMe-Liganden durch  $\text{PPh}_3$  nur unvollständig verläuft.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -143.9$  (sept,  $^2J_{\text{PF}} = 710.9$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ),  $-5.0$  ( $\text{Ph}_3\text{P}$ , 11.4%),  $21.3$  ( $\text{P}^{\text{V}}$ , 33%),  $26.0$  (4%),  $34.7$  (10%),  $48.2$  ( $\text{P}^{\text{III}}$ , 42%) ppm.

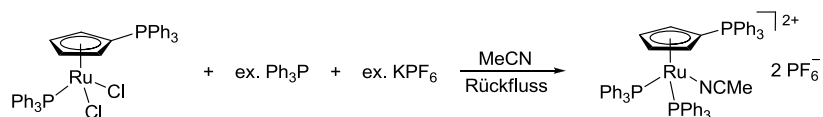
#### 4.4.14 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$



25 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  (0.033 mmol, 1.0 eq) wurden in einer *Glove-Box* in 0.3 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst, in ein NMR-Röhrchen überführt und die grüne Lsg. mit 8.6 mg  $\text{PPh}_3$  (0.033 mmol, 1.0 eq) in 0.3 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$  versetzt. Hierbei konnte eine schnelle Farbänderung nach rot/orange beobachtet werden. Nach 1 d bei RT konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nur ein Produktgemisch detektiert werden, weshalb die Reaktionsmischung über Nacht auf 35 °C erhitzt wurde. Hierbei konnte kein weiterer Umsatz nachgewiesen werden. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 55 °C konnte keine wesentliche Umsatzsteigerung erzielen.

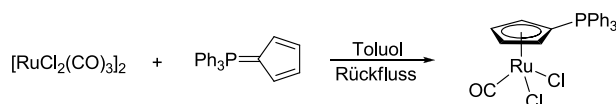
*Anmerkung:* Eine analoge Reaktion unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte ebenfalls nicht zu einer selektiven Reaktionsführung beitragen.

#### 4.4.15 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]_2$



76 mg  $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$  (0.1 mmol, 1.0 eq), 262 mg  $\text{PPh}_3$  (1.0 mmol, 10.0 eq) und 150 mg  $\text{KPF}_6$  (0.8 mmol, 8.0 eq) wurden in 20 mL  $\text{MeCN}$  gelöst, für 7 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend für 7 d bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das LM im FV entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Die Suspension wurde über eine Fritte filtriert, 4x mit 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und daraufhin im FV getrocknet. Eine Analyse des erhaltenen gelben Feststoffs mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (9 Signale).

#### 4.4.16 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{CO})]$



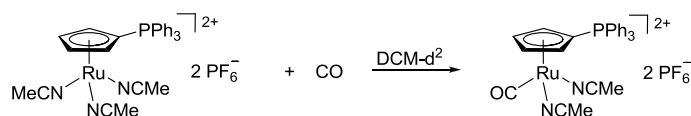
50 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$  (0.2 mmol, 1.0 eq) und 64 mg  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (0.2 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Toluol suspendiert, wenige Minuten bei RT gerührt und anschließend über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine orangefarbene Lsg. bildete. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte neben freiem Ligand und 4 weiteren Signalen hauptsächlich  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ .

*Anmerkung:* Eine analoge Reaktion in THF bei RT verlief ebenfalls unselektiv (neben freiem Ligand, 5 weitere Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 66 °C führte weder zum vollständigen Umsatz des Liganden, noch zur Bildung eines einheitlichen Reaktionsprodukts (insgesamt 7 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum).

#### 4.4.17 Reaktionen mit CO unter erhöhtem Druck

*Allgemeine Versuchsdurchführung:* In einer *Glove-Box* wurden die entsprechenden Edukte (je 1.0 eq) in GC-Vials eingewogen und mit 1.0 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Die GC-Vials wurden in einen Stahlautoklaven überführt. Die Reaktionslösungen wurden bei RT für 1 h gerührt und anschließend 50 bar Kohlenstoffmonoxid aufgepresst. Es wurde für 1 d bei RT gerührt, der Gas-Überdruck abgelassen, die Reaktionslösungen in NMR-Röhrchen überführt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

#### 4.4.18 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$ **30**



*Ansatz:* 15 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.018 mmol).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -145.3$  (d,  $^1J_{\text{PF}} = 711.0$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ), 19.6 ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.97$  (s, 3H, freies  $\text{MeCN}$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{NCMe}$ ), 5.47-5.50 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.55-5.59 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.68-7.86 (m, 12H,  $o\text{-Ph}$ ,  $m\text{-Ph}$ ), 7.91-8.00 (m, 3H,  $p\text{-Ph}$ ) ppm.

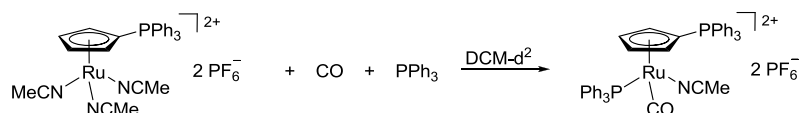
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.2$  (s, freies  $\text{MeCN}$ ), 4.4 (s,  $\text{NCMe}$ ), 54.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 54.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 71.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 9.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 82.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 112.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 83.2$  Hz,  $ipso$ -



Ph), 130.3 (s, NCMe), 131.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz, *o*-Ph), 134.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.0$  Hz, *m*-Ph), 136.8 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz, *p*-Ph), 201.8 (s, CO) ppm.

*Anmerkung:* Eine analoge Reaktion durch Einleitung von CO unter Normaldruck war nicht zielführend.

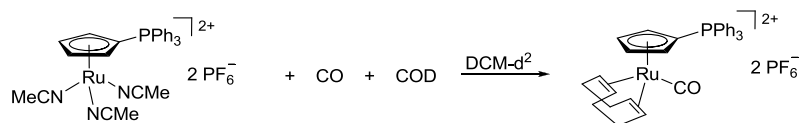
#### 4.4.19 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$



*Ansatz:* 10 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.012 mmol), 3.12 mg  $\text{PPh}_3$  (0.012 mmol).

Es konnte ein vollständiger Umsatz des Phosphins beobachtet werden. Als Hauptprodukt wurde jedoch  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$  nachgewiesen.  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie geben allerdings den Hinweis auf das Vorhandensein 2er chiraler Komplexe.

#### 4.4.20 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^4\text{-COD})(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$



*Ansatz:* 10 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.012 mmol), 1.5  $\mu\text{L}$  COD (1.29 mg, 0.012 mmol).

NMR-spektroskopisch konnte  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2(\text{CO})][\text{PF}_6]_2$  als Hauptprodukt identifiziert werden. Allerdings konnten mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie 2 weitere Verbindungen detektiert werden ( $\delta = 18.9, 19.5$  ppm). Zusätzlich konnten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Hinweise auf drei rutheniumgebundene CO-Moleküle beobachtet werden ( $\delta = 192.1, 193.6, 211.0$  ppm).

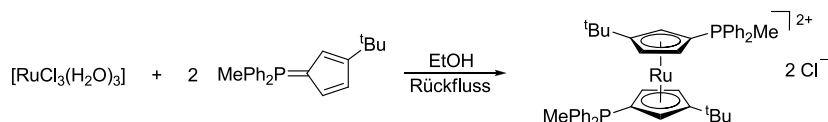
#### 4.4.21 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^4\text{-COD})(\text{NCMe})][\text{PF}_6]_2$



20 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.024 mmol, 1.0 eq) und 3.5  $\mu\text{L}$  COD (0.028 mmol, 1.2 eq) wurden in einer *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.6 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach kurzer Reaktionszeit konnten mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie das Entstehen zweier neuer Signale

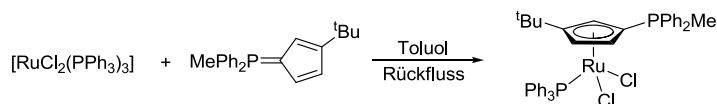
( $\delta = 18.9, 20.7$  ppm) beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden in regelmäßigen Abständen erneut Reaktionskontrollen aufgenommen, um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Hierbei konnte allerdings keine Selektivitätssteigerung beobachtet werden. Nach 4 d wurde hauptsächlich die Ausgangsverbindung identifiziert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR konnte zusätzlich noch nicht umgesetztes COD sowie freies MeCN nachgewiesen werden.

#### 4.4.22 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})_2]\text{Cl}_2$



70 mg  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (0.27 mmol, 1.0 eq) wurden in 50 mL EtOH gelöst und mit 180 mg  $\text{MePh}_2\text{PC}_5\text{H}_3\text{tBu}$  (0.56 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf RT abgekühlt und das LM im FV entfernt. Der erhaltene schwarze Feststoff wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan (je 10 mL) gewaschen und im FV getrocknet. Die Analyse des Feststoffs mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (3 Signale). Allerdings konnte ein vollständiger Umsatz des Liganden nachgewiesen werden.

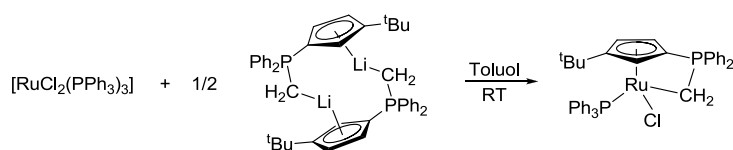
#### 4.4.23 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)]$



607 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.63 mmol, 1.1 eq) wurden in 40 mL Toluol gelöst und mit 180 mg  $\text{MePh}_2\text{PC}_5\text{H}_3\text{tBu}$  (0.56 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf RT abgekühlt und das LM im FV entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und in eine Fritte überführt. Nach Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x 5 mL) wurde der grüne Feststoff im FV getrocknet. Eine Analyse des Feststoffs mittels NMR-Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$  ergab ein Produktgemisch (7 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Allerdings konnte ein vollständiger Umsatz des Liganden nachgewiesen werden. Des Weiteren konnten im ESI-Massenspektrum zwei Fragmente zugeordnet werden.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z = 981.2251$  (Spuren, ber. für  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]^+$ : 981.2249); 719.1340 (Spuren, ber. für  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)]^+$ : 719.1337).

#### 4.4.24 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2(\text{CH}_2))(\text{PPh}_3)]$

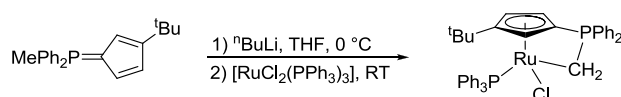


223 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0.23 mmol, 1.1 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei RT mit 70 mg  $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu})\text{Li}]_2$  (0.21 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Das LM wurde im FV entfernt und der braune Rückstand 2x mit 6 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im FV getrocknet. Eine Analyse des Feststoffs mittels NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (8 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Allerdings konnten mittels ESI-Massenspektrometrie Hinweise auf eine Koordination der  $\text{CH}_2$ -Gruppe gefunden werden.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z = 945.2484$  (Spuren, ber. für  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2(\text{CH}_2))(\text{PPh}_3)_2]^+$ : 945.2482); 683.1572 (Spuren, ber. für  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2(\text{CH}_2))(\text{PPh}_3)]^+$ : 683.1570).

*Anmerkung:* Auch analoge Reaktionen bei 0 °C und -78 °C konnten keine Selektivitätssteigerung erzielen.

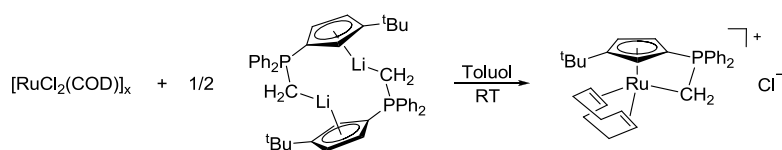
#### 4.4.25 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2(\text{CH}_2))(\text{PPh}_3)]$



32 mg  $\text{MePh}_2\text{PC}_5\text{H}_3\text{tBu}$  (0.1 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 0.08 mL  $n\text{BuLi}$  (1.3M in Hexan, 0.1 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei RT gerührt und anschließend 96 mg  $[\text{RuCl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3]$  (0.1 mmol, 1.0 eq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 d gerührt, das LM im FV entfernt und der Rückstand 3x mit 10 mL Pentan gewaschen. Die Analyse des Feststoffs mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (14 Signale).

*Anmerkung:* Auch eine analoge Reaktion in Toluol führte ebenfalls nicht zur selektiven Bildung eines Produktes.

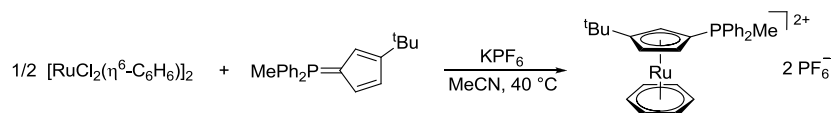
#### 4.4.26 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2(\text{CH}_2))(\eta^4\text{-COD})]\text{Cl}$



84 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_x$  (0.3 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und bei RT mit 97 mg  $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu})\text{Li}]_2$  (0.3 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei RT gerührt. Das LM wurde im FV entfernt und der braune Rückstand 3x mit 10 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet. Eine Analyse des Feststoffs mittels NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (4 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum).

*Anmerkung:* Eine analoge Reaktion in THF sowie eine Reaktion mit *in situ* gebildetem  $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu})\text{Li}]_2$  in Toluol bei 0 °C verliefen ebenfalls unselektiv.

#### 4.4.27 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$ **21**



500 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$  (1.0 mmol, 0.5 eq) wurden mit 25 mL MeCN versetzt und bei RT 30 min gerührt. Zu dieser Lsg. wurden 640 mg  $\text{MePh}_2\text{PC}_5\text{H}_3\text{tBu}$  (2.0 mmol, 1.0 eq) und 810 mg (4.4 mmol, 2.2 eq)  $\text{KPF}_6$  gegeben und die Reaktionsmischung anschließend über Nacht bei 40 °C gerührt. Die erhaltene Suspension wurde zentrifugiert, über einen Spritzenfilter filtriert und das Filtrat im FV zur Trockne eingengt. Der orangefarbene Rückstand wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan (je 20 mL) gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 1.50 g (1.90 mmol, 95%)

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -142.9$  (d,  $^2J_{\text{PF}} = 706.7$  Hz,  $\text{PF}_6$ ), 23.0 ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.24$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.72 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.9$  Hz, 3H,  $\text{PMe}$ ), 5.68 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.78 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.81 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.08 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.71 (m, 4H, *m*-Ph), 7.77 (m, 4H, *o*-Ph), 7.93 (m, 2H, *p*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.4$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 58.8$  Hz,  $\text{PMe}$ ), 30.8 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 32.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 78.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 91.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 81.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 82.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 83.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 89.6 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 119.8 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 91.2$  Hz,  $^1J_{\text{PC}} = 18.8$  Hz, *ipso*-Ph), 123.3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 7.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 131.5 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 13.4$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz, *o*-Ph), 133.7 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 11.3$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 6.2$  Hz, *m*-Ph), 136.9 (dd,  $^4J_{\text{PC}} = 15.9$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz, *p*-Ph) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -73.7$  (d,  $^1J_{\text{PF}} = 706.7$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

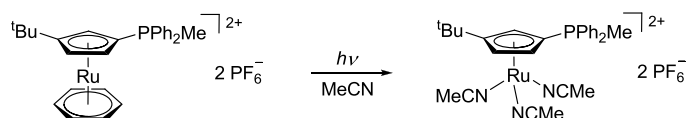
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 645.0831 (9, ber. für  $[M-PF_6]^+$ : 645.0849); 250.0598 (100, ber. für  $[M-2PF_6]^{2+}$ : 250.0600).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 144.9648 (100, ber. für  $[PF_6]^-$ : 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3102 (*w*), 2964 (*w*), 2874 (*w*), 1484 (*w*), 1440 (*m*), 1371 (*w*), 1309 (*w*), 1185 (*m*), 1112 (*m*), 824 (*s*), 742 (*m*), 690 (*m*), 631 (*m*), 555 (*s*), 531 (*m*), 493 (*m*), 416 (*m*)  $cm^{-1}$ .

**CHN**:  $C_{28}H_{31}F_{12}P_3Ru$  (789.52 g/mol): ber. C 42.60, H 3.96%; gef. C 42.54, H 3.99%.

#### 4.4.28 Darstellung von $[Ru(\eta^5-C_5H_3^tBuPPh_2Me)(NCMe)_3][PF_6]_2$ **25**



500 mg  $[Ru(\eta^5-C_5H_3^tBuPPh_2Me)(\eta^6-C_6H_6)][PF_6]_2$  (0.63 mmol, 1.0 eq) wurden in 120 mL MeCN gelöst, in eine Photolyse-Apparatur überführt und unter Wasserkühlung bei RT mit einer Hg-Mitteldrucklampe (UV-Tauchstrahler TQ 150, Fa. HERAEUS) für 6 h bestrahlt. Die erhaltene orangefarbene Lsg. wurde mittels Kanüle in einen Kolben überführt und das LM im FV entfernt. Der erhaltene orangefarbene Rückstand wurde in  $Et_2O$  aufgenommen, in eine Fritte überführt, 2x mit 15 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 436 mg (0.52 mmol, 83%)

**$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -143.5 (d,  $^2J_{PF} = 711.0$  Hz,  $PF_6$ ), 25.3 ppm.

**$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 1.27 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 2.40 (s, 9H,  $NCMe$ ), 2.69 (d,  $^2J_{PH} = 13.5$  Hz, 3H,  $PMe$ ), 4.72 (m, 1H,  $H_{Cp}$ ), 4.80 (m, 1H,  $H_{Cp}$ ), 4.88 (m, 1H,  $H_{Cp}$ ), 7.67 (m, 4H, *m*-Ph), 7.73 (m, 4H, *o*-Ph), 7.85 (m, 2H, *p*-Ph) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 4.1 (s,  $NCMe$ ), 9.8 (d,  $^1J_{PC} = 62.7$  Hz,  $PMe$ ), 31.0 (s,  $CMe_3$ ), 31.5 (s,  $CMe_3$ ), 49.6 (d,  $^1J_{PC} = 98.7$  Hz,  $C_{Cp,ipso}$ ), 71.7 (d,  $^3J_{PC} = 7.0$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 77.6 (d,  $^2J_{PC} = 12.6$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 79.9 (d,  $^2J_{PC} = 13.0$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 104.0 (d,  $^4J_{PC} = 7.1$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 120.2 (d,  $^1J_{PC} = 93.3$  Hz, *ipso*-Ph), 127.5 (s,  $NCMe$ ), 130.8 (d,  $^2J_{PC} = 13.3$  Hz, *o*-Ph), 133.0 (dd,  $^3J_{PC} = 14.0$  Hz,  $^3J_{PC} = 11.0$  Hz, *m*-Ph), 135.7 (s, *p*-Ph) ppm.

**$^{19}F$ -NMR** (282.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -73.3 (d,  $^1J_{PF} = 711.1$  Hz,  $PF_6$ ) ppm.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 2962 (*w*), 2872 (*w*), 1485 (*w*), 1439 (*w*), 1414 (*w*), 1366 (*w*), 1290 (*w*), 1183 (*w*), 1113 (*w*), 1029 (*w*), 999 (*w*), 828 (*s*), 745 (*m*), 719 (*m*), 693 (*m*), 612 (*w*), 556 (*s*), 535 (*m*), 504 (*m*), 428 (*w*), 385 (*w*)  $cm^{-1}$ .

**CHN**:  $C_{28}H_{34}F_{12}N_3P_3Ru$  (834.56 g/mol): ber. C 40.30, H 4.11, N 5.03%; gef. C 40.39, H 4.04, N 4.72%.

#### 4.4.29 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_2$ **28**



19 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.02 mmol, 1.0 eq) und 6.0 mg  $\text{PPh}_3$  (0.02 mmol, 1.0 eq) wurden in einer *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 1.5 h konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein vollständiger Umsatz nachgewiesen werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen. Nach Trocknen im FV wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 20 mg (0.015 mmol, 84%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -144.0 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 710.0$  Hz,  $\text{PF}_6$ ), 22.1 ( $\text{P}^{\text{V}}$ ), 45.4 ( $\text{P}^{\text{III}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.03 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.75 (d,  $^5J_{\text{PH}} = 1.4$  Hz, 3H,  $\text{NCMe}$ ), 2.24 (d,  $^5J_{\text{PH}} = 1.3$  Hz, 3H,  $\text{NCMe}$ ), 2.71 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.5$  Hz, 3H,  $\text{PMe}$ ), 3.95 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.86 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.35 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.26-7.39 (m, 13H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.41-7.55 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.58-7.87 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.6 (s,  $\text{NCMe}$ ), 4.2 (s,  $\text{NCMe}$ ), 9.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 61.4$  Hz,  $\text{PMe}$ ), 31.1 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 32.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 58.9 (*ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 79.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 8.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 82.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 12.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 84.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 13.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 112.1 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.5 (*ipso*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 128.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.9$  Hz, *o*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 129.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz, *o*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 130.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz,  $\text{NCMe}$ ), 131.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz,  $\text{NCMe}$ ), 131.3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz, *p*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 132.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 51.6$  Hz, *ipso*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 134.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 19.6$  Hz, *m*- $\text{Ph}_{\text{P(III)}}$ ), 134.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.7$  Hz, *m*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ), 135.6 (s, *p*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ ) ppm.<sup>8</sup>

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -73.3 (d,  $^1J_{\text{PF}} = 711.1$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (*w*), 2961 (*w*), 1482 (*w*), 1436 (*m*), 1370 (*w*), 1313 (*w*), 1182 (*w*), 1111 (*w*), 1091 (*w*), 1027 (*w*), 999 (*w*), 900 (*w*), 831 (*s*), 744 (*m*), 695 (*m*), 617 (*w*), 556 (*m*), 523 (*m*), 513 (*m*), 499 (*m*), 423 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_4\text{Ru}$  (1055.80 g/mol): ber. C 50.05, H 4.39, N 2.65%; gef. C 47.78, H 3.96, N 2.42%.

<sup>8</sup> Die Signale des quartären  $\text{C}_{\text{Cp}}$ - und *ipso*- $\text{Ph}_{\text{P(V)}}$ -Atoms wurden durch die Kreuzsignale im HMBC zugeordnet.

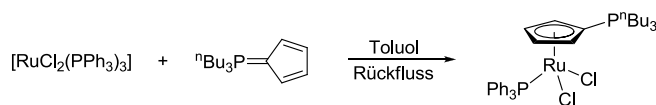
#### 4.4.30 Versuch der Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPH}_2\text{Me})(\text{NCMe})(\eta^4\text{-COD})][\text{PF}_6]_2$



25 mg  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPH}_2\text{Me})(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$  (0.03 mmol, 1.0 eq) wurden in einer *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen, mit 0.6 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  versetzt und anschließend 4.0  $\mu\text{L}$  COD (0.04 mmol, 1.3 eq) hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde für 15 min mit Ultraschall behandelt. Der Umsatz wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. So konnte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum freiwerdendes MeCN ( $\delta_{\text{H}} = 1.97$  ppm) beobachtet werden. Nach 4 d konnten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 2 Äquivalente freies MeCN detektiert werden. Allerdings wurden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum 5 Signale gefunden.

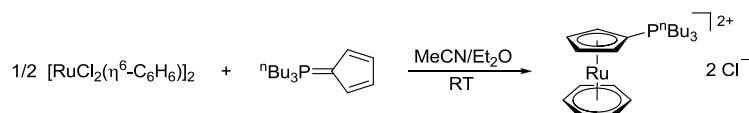
*Anmerkung:* Eine analoge Reaktion in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zeigte auch nach 4 d nur in Spuren eine Umsetzung des eingesetzten Komplexes.

#### 4.4.31 Versuch der Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{PPh}_3)]$



1.0 g  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (1.05 mmol, 1.0 eq) und 280 mg  $^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (1.05 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL Toluol suspendiert und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte eine vollständige Umsetzung des Liganden sowie freies  $\text{PPh}_3$  ( $\delta_{\text{P}} = -6.2$  ppm). Einen Hinweis auf das Entstehen des gewünschten Komplexes lassen 2 Dubletts ( $\delta_{\text{P}} = 27.6, 38.8$  ppm) mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{PP}} = 8.9$  Hz erkennen. Neben diesen Signalen wurden allerdings noch 4 weitere detektiert. Reinigung durch Extraktion oder Umkristallisation war nicht erfolgreich.

#### 4.4.32 Darstellung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{Cl}_2$ **22Cl₂**



208 mg  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$  (0.42 mmol, 0.5 eq) wurden in 10 mL MeCN suspendiert und bei 0 °C mit einer auf 0 °C gekühlten Lsg. aus 221 mg  $^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  (0.83 mmol, 1.0 eq) in 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Es wurde über Nacht bei RT gerührt, die erhaltene Suspension zentrifugiert und die Lsg.

abdekantiert. Der beigefarbene Rückstand wurde mit insgesamt 20 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert bis das Filtrat farblos war und anschließend im FV getrocknet.

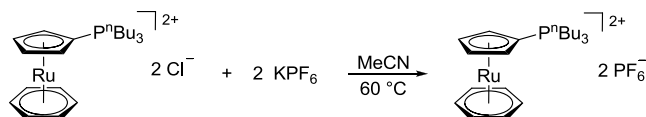
**Ausbeute:** 318 mg (0.62 mmol, 75%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 32.3 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 0.96 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 9H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me), 1.47-1.60 (m, 12H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et), 2.63-2.75 (m, 6H, CH<sub>2</sub>Pr), 5.76-5.78 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.23-6.25 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.52 (s, 6H, H<sub>arom</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 13.7 (s, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me), 21.1 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 47.8 Hz, CH<sub>2</sub>Pr), 24.3 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 16.9 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et), 24.7 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.4 Hz, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me), 78.4 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 80.4 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 84.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}}$  = 7.8 Hz, C<sub>Cp</sub>), 85.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}}$  = 10.8 Hz, C<sub>Cp</sub>), 89.6 (s, C<sub>arom</sub>) ppm.

#### 4.4.33 Darstellung von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **22**



253 mg [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]Cl<sub>2</sub> (0.49 mmol, 1.0 eq) und 180 mg KPF<sub>6</sub> (0.98 mmol, 2.0 eq) wurden in 25 mL MeCN gelöst und über Nacht bei 60 °C gerührt, über Celite filtriert und das Filtrat im FV eingengt. Der erhaltene orangefarbene Rückstand wurde 2x mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 353 mg (0.48 mmol, 98%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -143.3 (sept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 706.8 Hz, PF<sub>6</sub>), 32.0 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 0.97 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 9H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me), 1.52 (m, 12H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et), 2.33 (m, 6H, CH<sub>2</sub>Pr), 5.74 (m, 4H, H<sub>Cp</sub>), 6.36 (s, 6H, H<sub>arom</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 13.5 (s, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me), 21.0 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 48.3 Hz, CH<sub>2</sub>Pr), 24.3 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 16.9 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et), 24.4 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 4.2 Hz, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me), 77.7 (d,  $^1J_{\text{PC}}$  = 79.6 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 84.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}}$  = 10.7 Hz, C<sub>Cp</sub>), 84.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}}$  = 7.6 Hz, C<sub>Cp</sub>), 89.5 (s, C<sub>arom</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -72.1 (d,  $^1J_{\text{PF}}$  = 706.8 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 591.1302 (6, ber. für [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 591.1319); 223.0831 (100, ber. für [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> 223.0836).

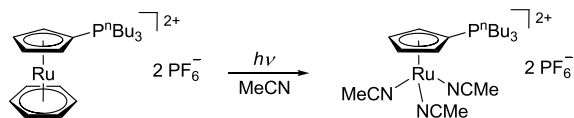
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 144.9648 (100, ber. für [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 144.9647).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3107 (*w*), 2961 (*w*), 2935 (*w*), 2875 (*w*), 1445 (*w*), 1400 (*w*), 1261 (*w*), 1184 (*w*), 1096 (*w*), 875 (*w*), 821 (*s*), 739 (*m*), 724 (*m*), 630 (*w*), 555 (*s*), 469 (*w*), 445 (*w*), 396 (*w*), 382 (*w*) cm<sup>-1</sup>.



**CHN:** C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>F<sub>12</sub>P<sub>3</sub>Ru (735.51 g/mol): ber. C 37.56, H 5.07%; gef. C 38.06, H 5.26%.

#### 4.4.34 Darstellung von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(NCMe)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **26**



353 mg [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (0.48 mmol, 1.0 eq) wurden in 120 mL MeCN gelöst, in eine Photolyse-Apparatur überführt und unter Wasserkühlung bei RT mit einer Hg-Mitteldrucklampe (UV-Tauchstrahler TQ 150, Fa. HERAEUS) für 7 h bestrahlt. Die erhaltene orangefarbene Lsg. wurde mittels Kanüle in einen Kolben überführt und das LM im FV entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde mit 40 mL Et<sub>2</sub>O und 40 mL Pentan extrahiert und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 315 mg (0.40 mmol, 84%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -144.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 711.2 Hz, PF<sub>6</sub>), 33.0 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.95-1.03 (m, 9H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me), 1.48-1.60 (m, 12H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et), 2.19-2.33 (m, 6H, CH<sub>2</sub>Pr), 2.45 (s, 9H, NCMe), 4.73-4.77 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 5.01-5.04 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

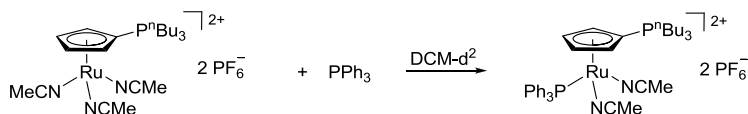
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.1 (s, NCMe), 13.6 (s, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Me), 21.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 50.2 Hz, CH<sub>2</sub>Pr), 24.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 16.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et), 24.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.4 Hz, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me), 50.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 90.0 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 71.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.6 Hz, C<sub>Cp</sub>), 80.7 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.0 Hz, C<sub>Cp</sub>), 127.3 (s, NCMe) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -73.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711.1 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (w), 2939 (w), 2876 (w), 1466 (w), 1410 (w), 1225 (w), 1181 (w), 1099 (w), 1070 (w), 1027 (w), 915 (w), 877 (w), 824 (s), 740 (m), 723 (m), 612 (w), 555 (s), 469 (w), 440 (w) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>F<sub>12</sub>N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ru (780.56 g/mol): ber. C 35.39, H 5.17, N 5.38%; gef. C 35.55, H 5.14, N 4.94%; gef. C 36.09, H 5.35, N 4.98%.

#### 4.4.35 Darstellung von [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> **29**



20 mg [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(NCMe)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (0.03 mmol, 1.0 eq) und 6.7 mg PPh<sub>3</sub> (0.03 mmol, 1.0 eq) wurden in einer *Glove-Box* in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.5 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

gelöst. Nach 1.5 h konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein vollständiger Umsatz nachgewiesen werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen. Nach Trocknen im FV wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 20 mg (0.016 mmol, 79%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -143.8 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 711.1$  Hz,  $\text{PF}_6$ ), 33.7 ( $\text{P}^{\text{V}}$ ), 48.7 ( $\text{P}^{\text{III}}$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.00 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 9H,  $(\text{CH}_2)_3\text{Me}$ ), 1.61 (m, 12H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Et}$ ), 2.08 (d,  $^5J_{\text{PH}} = 1.1$  Hz, 6H,  $\text{NCMe}$ ), 2.40 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Pr}$ ), 3.91 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{CP}}$ ), 5.54 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{CP}}$ ), 7.35 (m, 6H, *m*-Ph), 7.51 (m, 9H, *o*-Ph, *p*-Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.9 (s,  $\text{NCMe}$ ), 13.6 (s,  $(\text{CH}_2)_3\text{Me}$ ), 21.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 50.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Pr}$ ), 24.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Et}$ ), 24.2 (s,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Me}$ ), 61.7 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 90.4$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 14.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{CP,ipso}}$ ), 76.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 8.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 86.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 12.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 129.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.3$  Hz, *o*-Ph), 129.9 (s,  $\text{NCMe}$ ), 131.4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz, *p*-Ph), 132.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 46.8$  Hz, *ipso*-Ph), 134.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.7$  Hz, *m*-Ph) ppm.

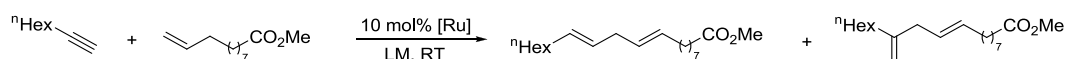
**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -73.1 (d,  $^1J_{\text{PF}} = 711.5$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (*w*), 2933 (*w*), 2838 (*w*), 1482 (*w*), 1435 (*w*), 1180 (*w*), 1094 (*w*), 1071 (*w*), 1027 (*w*), 999 (*w*), 909 (*w*), 875 (*w*), 829 (*s*), 746 (*m*), 695 (*m*), 608 (*w*), 556 (*m*), 527 (*m*), 512 (*m*), 500 (*m*), 462 (*w*), 426 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:**  $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_4\text{Ru}$  (1001.79 g/mol): ber. C 46.76, H 5.23, N 2.80%; gef. C 47.04, H 5.12, N 2.93%.

## 4.5 Ruthenium katalysierte Alken-Alkin-Kupplung

### 4.5.1 Kupplung von Methyl-10-undecenoat mit 1-Oktin



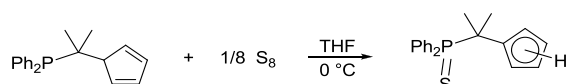
*Allgemeine Versuchsdurchführung:* In einer *Glove-Box* wurden 10 mol% des Katalysators in ein GC-Vial eingewogen und in 0.25 mL des entsprechenden LM gelöst. Die Katalysatorlösung wurde anschließend zu einer Mischung des 1-Oktins (1.0 eq) und Methyl-10-undecenoats (1.1 eq) gegeben und es wurde 2x mit 0.12 mL des LM nachgespült, sodass eine 0.5M Lsg. entstand. Die Reaktionslösung wurde in einem GC-Vial mit Magnetrührstäbchen (6 mm x 3 mm) für die

angegebene Zeit innerhalb der *Glove-Box* gerührt. Die Aufarbeitung mittels Chromatographie fand außerhalb der *Glove-Box* unter Luftsauerstoff statt. Hierzu wurde die Reaktionslösung auf eine Säule ( $l = 25$  cm,  $d = 2.5$  cm; Kieselgel 60M der Fa. MN) gegeben und mit dem Laufmittel eluiert (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$ ; 20:1). Das Verhältnis  $b/l$  wurde durch NMR-Spektroskopie ermittelt.

Katalysator	LM	Zeit	Ausbeute	b / l
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$	DMF	2 h	72 %	7.2:1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	DMF	2 h	7 %	1:1.1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me})(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	DMF	2 h	4 %	1.5:1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	DMF	2 h	7 %	1.2:1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	DMF	20 h	65%	2.1:1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	Aceton	2 h	9%	2:1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	MeOH	2 h	3%	1.9:1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	MeCN	2 h	0%	-
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	[EMIm]NTf <sub>2</sub>	20 h	53%	1:1.1
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$	[EMIm]NTf <sub>2</sub>	2 h	26%	1:2.3
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$	DCM	20 h	0%	-
$[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})]\text{PF}_6$	DMF	2 h	0%	-

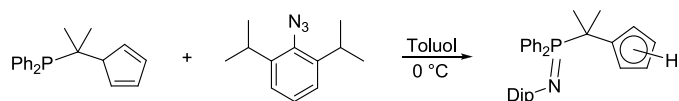
## 4.6 Synthese von CpCPE-Ligandsystemen

### 4.6.1 Versuch der Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$



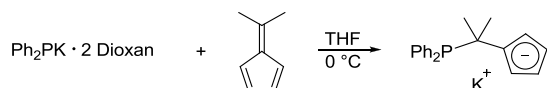
105 mg  $\text{Ph}_2\text{PCMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$  (0.36 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 12 mg Schwefel (0.36 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT gebracht und die rote Lsg. 2 d bei RT gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab einen vollständigen Umsatz, jedoch konnte kein selektives Produkt detektiert werden (4 Signale im Bereich von -41.6 ppm bis 59.5 ppm). Zur Aufarbeitung wurde das LM im FV entfernt, der rote Rückstand in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen, mittels Ultraschall in einen feinen Niederschlag überführt und das LM abdekantiert. Der rote Feststoff wurde 2x mit 10 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet. Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie ergab 3 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{P}} = 32.6, 32.9, 58.6$  ppm) wobei im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein Signal für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen gefunden werden konnten.

#### 4.6.2 Versuch der Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{CMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$



100 mg  $\text{Ph}_2\text{PCMe}_2\text{C}_5\text{H}_5$  (0.34 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol suspendiert, bei 0 °C mit 69 mg  $\text{DipN}_3$  (0.34 mmol, 1.0 eq) versetzt und anschließend langsam auf RT gebracht wobei sich eine orangefarbene Lsg. bildete. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (9 Signale) wobei das Hauptsignal vermutlich dem Edukt zugeschrieben werden kann ( $\delta_{\text{p}} = 14.0$  ppm). Die Reaktionslösung wurde für 2 h auf 80 °C erhitzt und wiederum mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Es konnte eine fast vollständige Umsetzung des Edukts nachgewiesen werden, allerdings wurde nicht ein selektives Produkt erhalten (6 Signale).

#### 4.6.3 Versuch der Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{PCMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{K}$

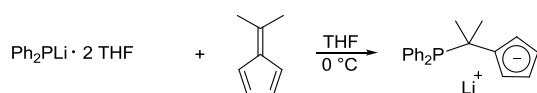


Nach einer Literaturvorschrift<sup>[103a]</sup> wurden 488 mg 6,6-Dimethylfulven (4.6 mmol, 1.0 eq) in 10 mL THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit einer Lsg. aus 1.7 g  $\text{Ph}_2\text{PK}$  (4.6 mmol, 1.0 eq) in 10 mL THF tropfenweise versetzt. Hierbei trat eine Farbänderung von rot nach hellgelb ein. Die Reaktionsmischung wurde auf RT gebracht und 15 min gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte einen vollständigen Umsatz des Phosphids ( $\delta = -4.5$  ppm) und neben dem gewünschten Produkt ( $\delta = 15.3$  ppm, 75%) sowie dem Zerfallsprodukt  $\text{Ph}_2\text{PH}$  ( $\delta = -41.6$  ppm, 15%) noch zwei weitere Signale. Es wurden verschiedene Versuche zur Aufarbeitung des Produktgemisches unternommen, welche allerdings alle nicht zielführend waren:

- 1) Extraktion des Feststoffs mit  $\text{Et}_2\text{O}$  bzw. einem Gemisch aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan (1:1) ergab einen inhomogenen Schleim.
- 2) Kristallisation aus einer gesättigten THF-Lösung bei -30 °C erbrachte keinen Erfolg.
- 3) Selektive Silylierung des Nebenproduktes mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ergab eine Silylierung beider Produkte.
- 4) Protonierung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  führt zur Zersetzung unter Bildung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$ .
- 5) Protonierung mit MeOH verläuft sehr langsam und führt ebenfalls zur Bildung von  $\text{Ph}_2\text{PH}$ .

*Anmerkung:* Die Selektivität der Umsetzung der beiden Edukte konnte durch Variation des LM (Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) oder der Temperatur (-78 °C, -45 °C, 0 °C, RT) nicht erhöht werden.

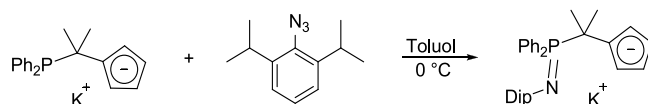
#### 4.6.4 Versuch der Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{PCMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{Li}$



Nach einer Literaturvorschrift<sup>[103c]</sup> wurden 3.58 g (10.64 mmol, 1.0 eq)  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  in 50 mL THF gelöst und mit 1.13 g 6,6-Dimethylfulven (10.64 mmol, 1.0 eq) versetzt wobei eine Farbänderung von tiefrot nach gelb zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde nach 2 d mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht wobei ein fast ausschließlich das gewünschte Produkt detektiert wurde ( $\delta = 20.6$  ppm, 93%). Neben diesem konnte  $\text{Ph}_2\text{PH}$  ( $\delta = -40.6$  ppm, 2%) und ein nicht zuordenbares Signal bei  $\delta = 39.3$  ppm beobachtet werden. Es wurde über Nacht bei RT gerührt und die Reaktionslösung erneut mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie analysiert wobei die Intensität des Produktes (85%) ab und die des Nebenproduktes  $\text{Ph}_2\text{PH}$  (10%) zugenommen hatte, was auf eine Zersetzung des gewünschten Produktes schließen lässt. Während der Aufarbeitung konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein steter Zerfall des Produktes nachgewiesen werden.

*Anmerkung:* Die Selektivität der Umsetzung der beiden Edukte konnte durch Variation des LM (Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) oder der Temperatur (0 °C, RT) nicht erhöht werden.

#### 4.6.5 Versuch der Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{CMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{K}$

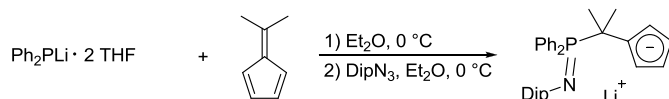


170 mg  $[\text{Ph}_2\text{PCMe}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{K}$  (0.51 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Toluol suspendiert, auf 0 °C gekühlt und mit 114 mg  $\text{DipN}_3$  (0.56 mmol, 1.1 eq) versetzt. Die gelbe Suspension wurde auf RT erwärmt wobei sich eine gelbe Lsg. bildete. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Reaktion verlief bei RT unselektiv, weshalb die Reaktionslösung für 2.5 d auf 95 °C erhitzt wurde. Es bildete sich eine gelbe Lsg. sowie ein rot/brauner Niederschlag. Eine Reaktionskontrolle der Lsg. mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab neben wenig  $\text{Ph}_2\text{PH}$  (11%) nur ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -15.0$  ppm. Die Lsg. wurde abdekantiert, das LM im FV entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Mittels NMR-Spektroskopie konnte der erhaltene blass gelbe Feststoff als Iminophosphonamin ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDip})\text{NHDip}$ )<sup>[107]</sup> **31** identifiziert werden.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14.5$  ppm.

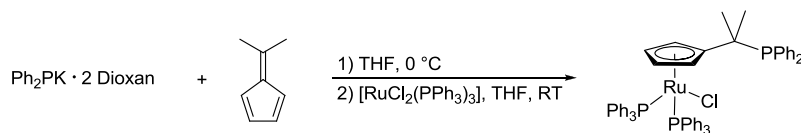
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.97 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 3.32 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.63 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 4.33 (s, br, 1H, NH), 6.90-7.21 (m, 12H, H<sub>arom</sub>), 7.60-7.74 (m, 4H, H<sub>arom</sub>) ppm.

#### 4.6.6 Versuch der Darstellung von [Ph<sub>2</sub>P(NDip)CMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>Li<sup>-</sup>



490 mg (1.46 mmol, 1.0 eq) Ph<sub>2</sub>PLi wurden in 15 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und bei 0 °C mit 154 mg 6,6-Dimethylfulven (1.46 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei 0 °C gerührt und anschließend tropfenweise 294 mg DipN<sub>3</sub> (1.45 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT gebracht wobei sich eine hellgelbe Lösung bildete. Es wurde über Nacht bei RT gerührt was zur Bildung eines Niederschlages führte. Dieser wurde durch Zugabe von 5 mL THF in Lösung gebracht und mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde ein Produktgemisch (11 Signale) detektiert.

#### 4.6.7 Versuch der Darstellung von [RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



78 mg Ph<sub>2</sub>PK (0.21 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 0.03 mL 6,6-Dimethylfulven (0.21 mmol, 1.0 eq) versetzt, wobei eine Farbänderung von tiefrot nach hellgelb stattfand. Nach 15 min Rühren bei 0 °C wurde eine Lsg. aus 200 mg [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0.21 mmol, 1.0 eq) in 10 mL THF zugegeben und anschließend bei RT für 2 d gerührt. Mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie konnte ein vollständiger Umsatz des Präkursors festgestellt werden, allerdings konnten neben freiem Ph<sub>3</sub>P noch 7 weitere Signale detektiert werden, was auf ein Produktgemisch schließen lässt.

# 5 Literatur

- [1] a) K.A. Rufanov, A.R. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 3805-3807; b) P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou *Organometallics* **2007**, 26, 6793-6804; c) A.R. Petrov, K.A. Rufanov, N.K. Hangaly, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 197-199; d) N.K. Hangaly, A.R. Petrov, K.A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer *Organometallics* **2011**, 30, 4544-4554; e) Z. Jian, A.R. Petrov, N.K. Hangaly, S. Li, W. Rong, Z. Mou, K.A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, D. Cui *Organometallics* **2012**, 31, 4267-4282; f) Z. Jian, N.K. Hangaly, W. Rong, Z. Mou, D. Liu, S. Li, A.A. Trifonov, J. Sundermeyer, D. Cui *Organometallics* **2012**, 31, 4579-4587; g) Z. Jian, W. Rong, Z. Mou, Y. Pan, H. Xie, D. Cui *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7516-7518.
- [2] a) N.S. Hillesheim, J. Sundermeyer, *PCT Int. Appl.*, **2013**, WO2013017280A1; b) F.G. Schröder, C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer *Organometallics* **2013**, 32, 5082-5091.
- [3] a) P. Eilbracht *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1429-1435; b) P. Eilbracht, U. Mayser *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2211-2220; c) P. Eilbracht, W. Fassmann, W. Diehl *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2314-2329; d) L.A. Paquette, G.A. O'Doherty, B.L. Miller, R.D. Rogers, A.L. Rheingold, S.L. Geib *Organometallics* **1989**, 8, 2167-2172; e) H.K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K.H. Pannell *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1326-1327; f) P. Apodaca, M. Kumar, F. Cervantes-Lee, H.K. Sharma, K.H. Pannell *Organometallics* **2008**, 27, 3136-3141.
- [4] M. Kumar, F. Cervantes-Lee, H.K. Sharma, K.H. Pannell *Organometallics* **2007**, 26, 3005-3009.
- [5] J. Okuda *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [6] a) Y. Sun, H.-S. Chan, P.H. Dixneuf, Z. Xie *Organometallics* **2004**, 23, 5864-5872; b) Y. Sun, H.-S. Chan, Z. Xie *Organometallics* **2006**, 25, 4188-4195; c) T.E. Bitterwolf, M.B. Leonard, P.A. Horine, J.E. Shade, A.L. Rheingold, D.J. Staley, G.P.A. Yap *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 11-20; d) J.-F. Liu, S.-L. Huang, Y.-C. Lin, Y.-H. Liu, Y. Wang *Organometallics* **2002**, 21, 1355-1361; e) Q. Chen, C. Yuan *Chem. Commun.* **2008**, 5333.
- [7] Y. Sun, H.-S. Chan, P.H. Dixneuf, Z. Xie *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3071-3082.
- [8] a) Y. Sun, H.-S. Chan, P.H. Dixneuf, Z. Xie *Organometallics* **2006**, 25, 2719-2721; b) Y. Sun, H.-S. Chan, Z. Xie *Organometallics* **2006**, 25, 3447-3453; c) Y. Sun, H.-S. Chan, H. Zhao, Z. Lin, Z. Xie *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5533-5536; d) Y. Sun, H.-S. Chan, H. Zhao, Z. Lin, Z. Xie *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5659-5662; e) Z. Qiu, Y. Sun, Z. Xie *Sci. China: Chem.* **2010**, 53, 2123-2128.
- [9] D. Liu, L. Dang, Y. Sun, H.-S. Chan, Z. Lin, Z. Xie *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16103-16110.
- [10] Q. Chen, C. Yuan *Tetrahedron* **2010**, 66, 3707-3716.
- [11] a) W.L.J. Leong, M.V. Garland, L. Yoong Goh, W. Kee Leong *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 2089-2092; b) A.A.H. van der Zeijden, J. Jimenez, C. Mattheis, C. Wagner, K. Merzweiler *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1919-1930.
- [12] a) M. Draganjac, C.J. Ruffing, T.B. Rauchfuss *Organometallics* **1985**, 4, 1909-1911; b) J. Amarasekera, T.B. Rauchfuss *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3875-3883.
- [13] a) A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J. Crosby, J.A. Ramsden, C. White *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2491-2494; b) A. Doppiu, U. Englert, A. Salzer *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 435-441; c) A. Doppiu, A. Salzer *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 2244-2252; d) S.Y. Ng,

- G.K. Tan, L.L. Koh, W.K. Leong, L.Y. Goh *Organometallics* **2007**, *26*, 3352-3361; e) J.S.T. Gorman, V. Lynch, B.L. Pagenkopf, B. Young *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5435-5439.
- [14] D.B. Grotjahn *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1125-1141.
- [15] R.W. Baker, I.J. Luck, P. Turner *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 817-820.
- [16] H.S. Chu, C.P. Lau, K.Y. Wong, W.T. Wong *Organometallics* **1998**, *17*, 2768-2777.
- [17] P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259-272.
- [18] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D.F. Chodosh *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400-7402.
- [19] A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós *Organometallics* **2007**, *26*, 4135-4144.
- [20] a) C.P. Casey, N.A. Strotman, S.E. Beetner, J.B. Johnson, D.C. Priebe, T.E. Vos, B. Khodavandi, I.A. Guzei *Organometallics* **2006**, *25*, 1230-1235; b) C.P. Casey, N.A. Strotman, S.E. Beetner, J.B. Johnson, D.C. Priebe, I.A. Guzei *Organometallics* **2006**, *25*, 1236-1244.
- [21] a) K. Leijondahl, A.-B.L. Fransson, J.-E. Bäckvall *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8622-8625; b) Y. Shvo, D. Czarkie *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C25-C28.
- [22] Y. Shvo, I. Goldberg, D. Czerkie, D. Reshef, Z. Stein *Organometallics* **1997**, *16*, 133-138.
- [23] a) C.P. Casey, J.B. Johnson, S.W. Singer, Q. Cui *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3100-3109; b) C.P. Casey, S.E. Beetner, J.B. Johnson *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2285-2295; c) V. Fábos, L.T. Mika, I.T. Horváth *Organometallics* **2014**, *33*, 181-187.
- [24] T. Ikariya, A.J. Blacker *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300-1308.
- [25] a) R. Noyori, T. Ohkuma *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 40-73; b) R. Noyori, T. Ohkuma *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40-75; c) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
- [26] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis In Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **1994**, 61-82.
- [27] a) R. Noyori *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022; b) R. Noyori *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123; c) W.S. Knowles *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007; d) W.S. Knowles *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107.
- [28] a) B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3817-3858; b) A.M. Lozano-Vila, S. Monsaert, A. Bajek, F. Verpoort *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4865-4909.
- [29] a) B.M. Trost, M.U. Frederiksen, M.T. Rudd *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666; b) B.M. Trost, M.U. Frederiksen, M.T. Rudd *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6788-6825; c) B.M. Trost, F.D. Toste, A.B. Pinkerton *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067-2096.
- [30] B.M. Trost, G. Dyker, R.J. Kulawiec *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7809-7811.
- [31] C.S. Yi *Synlett* **1999**, *3*, 281-287.
- [32] a) J.P. Selegue *Organometallics* **1982**, *1*, 217-218; b) V. Cadierno, M.P. Gamasa, J. Gimeno *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *3*, 571-591.
- [33] a) B.M. Trost, J.A. Flygare *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5476-5477; b) B.M. Trost, J.A. Flygare *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4059-4062.
- [34] Y. Nishibayashi, I. Wakiji, M. Hidai *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11019-11020.
- [35] Y. Nishibayashi, I. Wakiji, Y. Ishii, S. Uemura, M. Hidai *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3393-3394.
- [36] Y. Nishibayashi, Y. Inada, M. Hidai, S. Uemura *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6060-6061.
- [37] a) Y. Yamamoto, R. Ogawa, K. Itoh *Chem. Commun.* **2000**, 549-550; b) Y. Yamamoto, J.-i. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3712-3713.
- [38] Y. Yamamoto, H. Kitahara, R. Ogawa, K. Itoh *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9610-9611.
- [39] J.A. Varela, L. Castedo, C. Saá *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2841-2844.
- [40] D.R. Taylor *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 317-359.
- [41] B.M. Trost, A.B. Pinkerton *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4068-4069.
- [42] M. Fujiwhara, T. Nishikawa, Y. Hori *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1635-1637.
- [43] a) H.M.R. Hoffmann *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 556-577; b) H.M.R. Hoffmann *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597-618; c) D. Taber, in *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer Berlin Heidelberg, **1984**, *18*, 61-94.
- [44] B.M. Trost, M. Lautens *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1781-1783.



- [45] a) B.M. Trost, A. Indolese *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4361-4362; b) B.M. Trost, A.F. Indolese, T.J.J. Mueller, B. Treptow *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 615-623; c) B.M. Trost, A.B. Pinkerton, F.D. Toste, M. Sperrle *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12504-12509.
- [46] B.M. Trost, F. Dean Toste *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7739-7743.
- [47] a) G. Ertl *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524-3535; b) G. Ertl *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578-3590.
- [48] M. Röper *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 126-135.
- [49] a) W. Keim *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492-12496; b) W. Keim *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12722-12726.
- [50] a) O. Reiser *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 94-100; b) S. Höger *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 102-109.
- [51] C. Van Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans, D. De Vos *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8377.
- [52] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 306-312.
- [53] a) C.P. Mehnert *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50-56; b) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 695-706; c) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid *Top. Catal.* **2006**, *40*, 91-102.
- [54] P. Kübler, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [55] a) M.I. Bruce, C. Hameister, A.G. Swincer, R.C. Wallis, S.D. Ittel, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons Ltd, **2007**, 78-84; b) L.A. Oro, M.A. Ciriano, M. Campo, C. Foces-Foces, F.H. Cano *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 117-131.
- [56] a) C. Scolaro, A.B. Chaplin, C.G. Hartinger, A. Bergamo, M. Cocchietto, B.K. Keppler, G. Sava, P.J. Dyson *Dalton Trans.* **2007**, 5065-5072; b) A.B. Chaplin, P.J. Dyson *Organometallics* **2007**, *26*, 2447-2455; c) L. Wang, Q. Yang, H.-Y. Fu, H. Chen, M.-L. Yuan, R.-X. Li *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 626-631.
- [57] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [58] M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [59] H. Shen, Z. Xie *Chem. Commun.* **2009**, 2431-2445.
- [60] a) F.M. Conroy-Lewis, S.J. Simpson *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 221-228; b) H. Hebbache, T. Jerphagnon, Z. Hank, C. Bruneau, J.-L. Renaud *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 870-874; c) S. Manzini, C.A.U. Blanco, S.P. Nolan *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3036-3044.
- [61] J.A. Ayllon, S.F. Sayers, S. Sabo-Etienne, B. Donnadieu, B. Chaudret, E. Clot *Organometallics* **1999**, *18*, 3981-3990.
- [62] G.J. Kubas *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68.
- [63] a) F.M. Conroy-Lewis, S.J. Simpson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 506-507; b) M.S. Chinn, D.M. Heinekey *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166-5175; c) I. de los Ríos, M. Jiménez Tenorio, J. Padilla, M.C. Puerta, P. Valerga *Organometallics* **1996**, *15*, 4565-4574; d) R. Gelabert, M. Moreno, J.M. Lluch, A. Lledós *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9840-9847; e) N.V. Belkova, P.A. Dub, M. Baya, J. Houghton *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 149-162; f) M.G. Basallote, J. Durán, M.J. Fernández-Trujillo, M.A. Máñez *Organometallics* **2000**, *19*, 695-698.
- [64] C. Lichtenberg, M. Elfferding, L. Finger, J. Sundermeyer *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2000-2006.
- [65] H. Schumann, T. Ghodsi, L. Esser, E. Hahn *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 591-594.
- [66] a) C. Bibal, M. Pink, Y.D. Smurnyy, J. Tomaszewski, K.G. Caulton *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2312-2313; b) C. Bibal, Y.D. Smurnyy, M. Pink, K.G. Caulton *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8944-8945; c) V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno *Organometallics* **2008**, *27*, 1809-1822; d) V. Cadierno, J. Díez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 941-956.
- [67] F. Ramirez, S. Levy *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488-489.

- [68] C. Lichtenberg, N.S. Hillesheim, M. Elfferding, B. Oelkers, J. Sundermeyer *Organometallics* **2012**, *31*, 4259-4266.
- [69] N.L. Holy, T.E. Nalesnik, L.T. Warfield *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 569-575.
- [70] F.G. Schröder, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [71] a) J.C. Kotz, D.G. Pedrotty *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 425-438; b) D. Cashman, F.J. Lalor *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 351-363; c) B.V. Lokshin, E.B. Rusach, N.E. Kolobova, Y.V. Makarov, N.A. Ustynyuk, V.I. Zdanovich, A.Z. Zhakaeva, V.N. Setkina *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 353-361; d) V.N. Setkina, A.Z. Zhakaeva, G.A. Panosyan, V.I. Zdanovitch, P.V. Petrovskii, D.N. Kursanov *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 361-369.
- [72] a) V.L. Zdanovitch, N.E. Kolobova, N.I. Vasyukova, Y.S. Nekrasov, G.A. Panosyan, P.V. Petrovskii, A.Z. Zhakaeva *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 63-71; b) A.N. Nesmeyanov, N.E. Kolobova, V.I. Zdanovitch, A.Z. Zhakaeva *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 319-321.
- [73] a) A.J. Blake, B.F.G. Johnson, S. Parsons, D.S. Shephard *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 495-496; b) N.L. Holy, T. Nalesnik, L. Warfield, M. Mojesky *J. Coord. Chem.* **1983**, *12*, 157-162.
- [74] a) N.L. Holy, N.C. Baenziger, R.M. Flynn *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 686-686; b) N.L. Holy, N.C. Baenziger, R.M. Flynn *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 732-733; c) E. Pfeiffer, M. Kokkes, K. Vrieze *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 389-393; d) G. Tresoldi, A. Recca, P. Finocchiaro, F. Faraone *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3103-3106.
- [75] a) B.L. Booth, K.G. Smith *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, 229-237; b) G. Tresoldi, F. Faraone, P. Piraino, F.A. Bottino *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 265-270.
- [76] a) K. Kirchner, K. Mereiter, R. Schmid, H. Taube *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5553-5561; b) K. Kirchner, K. Mereiter, K. Mauthner, R. Schmid *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *217*, 203-207; c) M. Watanabe, M. Sato, T. Takayama *Organometallics* **1999**, *18*, 5201-5203; d) W. Simanko, W. Tesch, V.N. Sapunov, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, J. Coddington, S. Wherland *Organometallics* **1998**, *17*, 5674-5688.
- [77] W. Simanko, R. Schmid, K. Kirchner, K. Mereiter *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 1301-1310.
- [78] a) K. Kirchner, K. Mereiter, A. Umfahrer, R. Schmid *Organometallics* **1994**, *13*, 1886-1892; b) K. Kirchner, H. Taube *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7039-7040.
- [79] O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [80] B.M. Trost, C.M. Older *Organometallics* **2002**, *21*, 2544-2546.
- [81] B.D. Swartz, C. Nataro *Organometallics* **2005**, *24*, 2447-2451.
- [82] M.R.J. Elsegood, D.A. Tocher *Polyhedron* **1995**, *14*, 3147-3156.
- [83] M.I. Bruce, F.S. Wong, B.W. Skelton, A.H. White *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1398-1405.
- [84] a) R. Bussas, G. Kresze *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, *1982*, 545-563; b) M. Alcarazo, R.M. Suárez, R. Goddard, A. Fürstner *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9746-9749.
- [85] a) E.Y. Lee, Y. Kim, J.S. Lee, J. Park *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2943-2946; b) A.I. Carrillo, L.C. Schmidt, M.L. Marin, J.C. Scaiano *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 435-440.
- [86] J.H. Park, J.H. Koh, J. Park *Organometallics* **2001**, *20*, 1892-1894.
- [87] a) E.P. Kündig, F.R. Monnier *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 901-904; b) A. Gutierrez, T. Jamison *J. Flow Chem.* **2012**, *1*, 24-27.
- [88] S.F. Birch, R.A. Dean, F.A. Fidler, R.A. Lowry *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1362-1369.
- [89] a) L. Quebatte, R. Scopelliti, K. Severin *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3353-3358; b) R.C. van der Drift, M. Gagliardo, H. Kooijman, A.L. Spek, E. Bouwman, E. Drent *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1044-1055.
- [90] S.-B. Ko, B. Baburaj, M.-J. Kim, J. Park *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6860-6864.
- [91] a) K.G. Fowler, S.L. Littlefield, M.C. Baird, P.H.M. Budzelaar *Organometallics* **2011**, *30*, 6098-6107; b) R. Hussain, K.G. Fowler, F. Sauriol, M.C. Baird, P.H.M. Budzelaar *Organometallics* **2012**, *31*, 6926-6932.

- [92] a) E. Ortega, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *18*, 3769-3774; b) J.H. Brownie, M.C. Baird *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2812-2817.
- [93] D. Duraczynska, J.H. Nelson *Dalton Trans.* **2003**, 449-457.
- [94] F. Grepioni, G. Cojazzi, D. Braga, E. Marseglia, L. Scaccianoce, B. F. G. Johnson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 553-558.
- [95] Z.L. Lutsenko, G.G. Aleksandrov, P.V. Petrovskii, E.S. Shubina, V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, A.Z. Rubezhov *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 349-364.
- [96] C. Gemel, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner *Organometallics* **1996**, *15*, 532-542.
- [97] W. Luginbuehl, P. Zbinden, P.A. Pittet, T. Armbruster, H.B. Büergi, A.E. Merbach, A. Ludi *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2350-2355.
- [98] a) K. Yamashita, Y. Yamamoto, H. Nishiyama *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7660-7663; b) B. Martín-Matute, K. Bogár, M. Edin, F.B. Kaynak, J.-E. Bäckvall *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5832-5842; c) Y. Matsushima, H. Kikuchi, M. Uno, S. Takahashi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2475-2482.
- [99] a) D.S. Perekalin, E.A. Trifonova, V.V. Novikov, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov *J. Organomet. Chem.* **2013**, *737*, 21-25; b) S. Ding, L.-J. Song, L.W. Chung, X. Zhang, J. Sun, Y.-D. Wu *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13835-13842; c) B.M. Trost, M.T. Rudd *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8862-8863; d) B.M. Trost, Z.T. Ball *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726-12727.
- [100] R. Diaz-Torres, S. Alvarez *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10742-10750.
- [101] D.B. Williams, M.E. Stoll, B.L. Scott, D.A. Costa, J.W.J. Oldham *Chem. Commun.* **2005**, 1438-1440.
- [102] a) C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, E.J. Mozeleski *Polyhedron* **2004**, *23*, 2679-2688; b) A. Corma, H. García, A. Leyva *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8553-8560; c) T.J. Geldbach, G. Laurenczy, R. Scopelliti, P.J. Dyson *Organometallics* **2005**, *25*, 733-742.
- [103] a) F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333-355; b) R.M. Bellabarba, G.P. Clancy, P.T. Gomes, A.M. Martins, L.H. Rees, M.L.H. Green *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 93-112; c) R.T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1657-1669.
- [104] G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati, F. Sangirardi *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1677-1680.
- [105] a) S. Al-Benna, M.J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D.L. Ormsby, P.J. Maddox, P. Bres, M. Bochmann *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247-4257; b) J.D. Masuda, P. Wei, D.W. Stephan *Dalton Trans.* **2003**, 3500-3505; c) D. Aguilar, M.A. Aragüés, R. Bielsa, E. Serrano, T. Soler, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 417-424.
- [106] a) D.P. Krut'ko, M.V. Borzov, D.A. Lemenovskii, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 247-251; b) J. Paradies, G. Erker, R. Fröhlich *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3079-3082; c) J. Paradies, G. Erker, R. Fröhlich *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3150-3153.
- [107] A. Stasch *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15105-15112.
- [108] a) H.-J. Cristau, M. Taillefer, I. Jouanin *Synthesis* **2001**, *1*, 69-74; b) R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N.J. Taylor, K.J. Wiacek, S.P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507.
- [109] P. Le Gendre, M. Picquet, P. Richard, C. Moïse *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 231-236.
- [110] V.V. Ivanov, J.C. Hierso, R. Amardeil, P. Meunier *Organometallics* **2006**, *25*, 989-995.
- [111] M. Harrer, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [112] W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, in *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**, 88-444.
- [113] S. Ford, M. Hofmann, C.P. Morley, J.L. Roberts, M. Di Vaira *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3990-3995.
- [114] R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 213-220.

- [115] K. Issleib, A. Tzschach *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1118-1126.
- [116] V.A. Stepanova, V.V. Dunina, I.P. Smoliakova *Organometallics* **2009**, 28, 6546-6558.
- [117] N. Coşkun, I. Erden *Tetrahedron* **2011**, 67, 8607-8614.
- [118] T.A. Stephenson, G. Wilkinson *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945-956.
- [119] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, S. Ittel, W. Nickerson, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons Ltd, **2007**, 74-78.
- [120] M.A. Bennett, A.K. Smith *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241.
- [121] L.J. Higham, P.G. Kelly, D.M. Corr, H. Muller-Bunz, B.J. Walker, D.G. Gilheany *Chem. Commun.* **2004**, 684-685.
- [122] M.O. Albers, T.V. Ashworth, H.E. Oosthuizen, E. Singleton, J.S. Merola, R.T. Kacmarcik, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons Ltd, **2007**, 68-77.
- [123] M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [124] B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [125] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [126] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343-350.
- [127] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115-119.
- [128] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 381-388.
- [129] L. Palatinus, G. Chapuis *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786-790.
- [130] G. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
- [131] L. Farrugia *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838.
- [132] K. Brandenburg, *Diamond 3.2*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2011**.
- [133] J. Szymoniak, J. Besancon, A. Dormond, C. Moise *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1429-1432.

# Kapitel II

## Ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	99
1.1	Ferrocen	99
1.2	Ferrocenylphosphine	101
1.3	Ferrocenbasierte Phosphonium-Verbindungen	103
1.4	Ionische Flüssigkeiten	105
1.5	Ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten	107
1.6	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	108
1.6.1	Elektroden	110
1.6.2	Halbleiter	110
1.6.3	Farbstoffe	111
1.6.4	Elektrolyte	112
1.6.5	Redoxmediatoren	113
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	117
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	119
3.1	ILs mit ferrocenbasierten Kationen	119
3.1.1	Ferrocenbasierte Phosphonium-ILs	119
3.1.2	Ferrocenbasierte Ammonium-ILs	158
3.1.3	Ferrocenbasierte Imidazolium-ILs	166
3.2	ILs mit ferrocenbasierten Anionen	170
3.3	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der FcILs	176
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	185
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	185
4.1.1	Startmaterialien	185
4.1.2	Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	185
4.1.3	Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	185
4.1.4	Elementaranalyse	186
4.1.5	UV/Vis-Spektroskopie	186
4.1.6	Cyclovoltammetrie	186
4.1.7	Impedanzspektroskopie	186
4.1.8	TGA/DSC	187
4.1.9	DFT-Rechnungen	187

4.2	Ligandsynthesen.....	187
4.2.1	Versuch der Darstellung von ${}^n\text{Bu}_2\text{PI}$ <b>33</b> .....	187
4.2.2	Darstellung von ${}^n\text{Bu}_2\text{PCl}$ <b>36</b> .....	188
4.2.3	Darstellung von ${}^n\text{BuPCl}_2$ <b>37</b> .....	189
4.2.4	Darstellung von ${}^n\text{Hex}_2\text{PCl}$ <b>38</b> .....	190
4.2.5	Darstellung von ${}^n\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_5$ <b>79</b> .....	191
4.2.6	Darstellung von $[{}^n\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_4]\text{Li}$ <b>80</b> .....	192
4.2.7	Darstellung von $[{}^n\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_4]\text{K}$ <b>81</b> .....	193
4.2.8	Darstellung von ${}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$ <b>15</b> .....	194
4.2.9	Darstellung von $[{}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$ <b>82</b> .....	195
4.2.10	Darstellung von $[{}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_3\text{P}^n\text{Bu}_3]\text{Cl}$ <b>85</b> .....	196
4.2.11	Darstellung von $[{}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_3\text{P}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$ <b>86</b> .....	197
4.3	Ferrocenylphosphonium-Verbindungen.....	198
4.3.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{FcPR}_2$ .....	198
4.3.2	Darstellung von $\text{FcPMe}_2$ <b>45</b> .....	198
4.3.3	Darstellung von $\text{FcP}^n\text{Bu}_2$ <b>41</b> .....	198
4.3.4	Darstellung von $\text{FcP}^n\text{Hex}_2$ <b>46</b> .....	199
4.3.5	Darstellung von $\text{FcP}^t\text{Bu}_2$ <b>47</b> .....	200
4.3.6	Darstellung von $[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{AlCl}_4$ <b>42</b> .....	200
4.3.7	Allgemeine Synthesevorschrift zur Protonierung von Phosphinen.....	201
4.3.8	Darstellung von $[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{NTf}_2$ <b>43</b> .....	201
4.3.9	Darstellung von $[\text{PhP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{NTf}_2$ <b>44</b> .....	202
4.3.10	Darstellung von $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{NTf}_2$ <b>95</b> .....	202
4.4	Dichlorferrocenylphosphin .....	203
4.4.1	Darstellung von $[\text{FcCu}]_x$ <b>51</b> .....	203
4.4.2	Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ <b>49</b> .....	203
4.4.3	1. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ <b>49</b> .....	204
4.4.4	2. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ <b>49</b> .....	204
4.4.5	3. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ <b>49</b> .....	205
4.4.6	4. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ <b>49</b> .....	205
4.4.7	5. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ <b>49</b> .....	206
4.4.8	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{X}$ .....	206
4.4.9	Darstellung von $[\text{FcPMe}_3]\text{I}$ <b>56</b> .....	206
4.4.10	Darstellung von $[\text{FcPMe}_2^{}{}^n\text{Pr}]\text{Br}$ <b>57</b> .....	207
4.4.11	Darstellung von $[\text{FcPMe}_2^{}{}^n\text{Bu}]\text{Br}$ <b>58</b> .....	207
4.4.12	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{I}$ <b>59</b> .....	208
4.4.13	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Et}]\text{Br}$ <b>60</b> .....	209
4.4.14	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2^{}{}^n\text{Pr}]\text{Br}$ <b>61</b> .....	209

4.4.15	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{Br}$ <b>62</b> .....	210
4.4.16	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{NTf}_2$ .....	211
4.4.17	Darstellung von $[\text{FcPMe}_3]\text{NTf}_2$ <b>63</b> .....	211
4.4.18	Darstellung von $[\text{FcPMe}_2^n\text{Pr}]\text{NTf}_2$ <b>64</b> .....	212
4.4.19	Darstellung von $[\text{FcPMe}_2^n\text{Bu}]\text{NTf}_2$ <b>65</b> .....	213
4.4.20	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>66</b> .....	214
4.4.21	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Et}]\text{NTf}_2$ <b>67</b> .....	215
4.4.22	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2^n\text{Pr}]\text{NTf}_2$ <b>68</b> .....	215
4.4.23	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$ <b>69</b> .....	216
4.4.24	Darstellung von $[\text{FcPHex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>73</b> .....	217
4.4.25	Darstellung von $[\text{FcPPh}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>74</b> .....	218
4.4.26	Darstellung von $[\text{FcPPh}_3]\text{NTf}_2$ <b>83</b> .....	218
4.4.27	Darstellung von $[\text{FcPPh}_3]\text{PF}_6$ <b>84</b> .....	219
4.4.28	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Me})_2][\text{NTf}_2]_2$ <b>75</b> .....	220
4.4.29	Versuch zur Darstellung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)_2]\text{Cl}_2$ .....	221
4.4.30	Versuch zur Darstellung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)_2][\text{PF}_6]_2$ .....	221
4.4.31	Versuch der Darstellung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2)(\text{C}_5\text{H}_5)][\text{NTf}_2]_2$ .....	221
4.4.32	Darstellung von $\text{AgNTf}_2$ <b>71</b> .....	222
4.4.33	Darstellung von $\text{MeNTf}_2$ <b>70</b> .....	222
4.4.34	Versuch der Darstellung von $\text{MeNTf}_2$ .....	223
4.4.35	Darstellung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{NTf}_2$ <b>77</b> .....	223
4.4.36	Modifizierte Synthese von $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]^{[222]}$ <b>89</b> .....	224
4.4.37	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)]_n$ <b>90</b> .....	225
4.4.38	Darstellung von $\text{FcI}$ <b>87</b> .....	225
4.4.39	Darstellung von $[\text{FcPPh}_3]\text{ClO}_4$ <b>91</b> .....	226
4.4.40	Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{PF}_6$ .....	227
4.4.41	Versuch der Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$ .....	228
4.4.42	Darstellung von $[\text{FcCH}_2\text{PMe}_3]\text{NTf}_2$ <b>96</b> .....	228
4.4.43	Darstellung von $[\text{FcCHMeP}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$ <b>93</b> .....	229
4.5	Ferrocenylammonium-Verbindungen .....	230
4.5.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{FcNR}_2$ .....	230
4.5.2	Darstellung von $\text{FcN}^n\text{Bu}_2$ <b>98</b> .....	231
4.5.3	Darstellung von $\text{FcN}^n\text{Hex}_2$ <b>99</b> .....	231
4.5.4	Versuch der Darstellung von $\text{FcN}^n\text{Bu}_2$ ausgehend von $\text{FcI}$ .....	232
4.5.5	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{FcNR}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ .....	232
4.5.6	Darstellung von $[\text{FcN}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>100</b> .....	232
4.5.7	Darstellung von $[\text{FcN}^n\text{Hex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>101</b> .....	233
4.5.8	Darstellung von $[\text{FcCH}_2\text{NMe}_3]\text{NTf}_2$ <b>103</b> .....	234

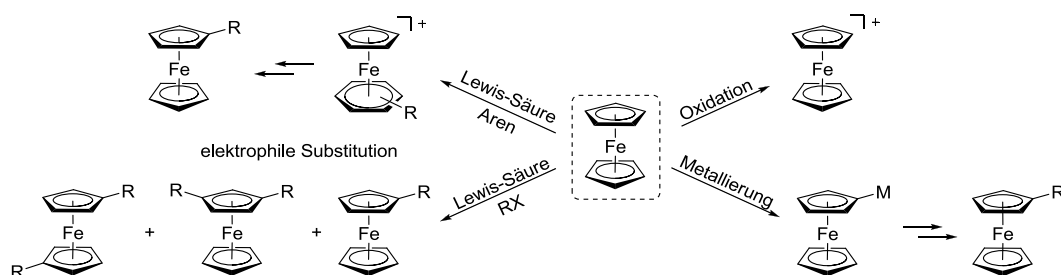
4.6	Ferrocenylimidazolium-Verbindungen.....	234
4.6.1	Darstellung von FcIm <b>105</b> .....	234
4.6.2	Versuch der Darstellung von FcIm ausgehend von FcI .....	235
4.6.3	Darstellung von BFcIm <b>106</b> .....	235
4.6.4	Darstellung von [BFcMIm]NTf <sub>2</sub> <b>107</b> .....	236
4.6.5	Darstellung von [BFcMIm]I <b>108</b> .....	237
4.7	Ferrocenylsulfonamid-Verbindungen.....	238
4.7.1	Modifizierte Synthese von FcNHSO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> <b>109</b> .....	238
4.7.2	1.Versuch der Darstellung von FcNHSO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ausgehend von FcI.....	239
4.7.3	2. Versuch der Darstellung von FcNHSO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ausgehend von FcI .....	239
4.7.4	Darstellung von [EMIm]FcNSO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> <b>111</b> .....	240
4.7.5	Darstellung von FcSO <sub>2</sub> N(H)SO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> <b>113</b> .....	241
4.7.6	Darstellung von FcSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>[273]</sup> <b>114</b> .....	241
4.7.7	1. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <b>115</b> .....	242
4.7.8	2. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <b>115</b> .....	242
4.7.9	3. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <b>115</b> .....	243
4.7.10	4. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <b>115</b> .....	243
4.7.11	5. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <b>115</b> .....	244
4.7.12	6. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <b>115</b> .....	244
4.7.13	1. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NK .....	244
4.7.14	2. Versuch der Darstellung von (FcSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NK .....	245
5	Literatur .....	247



# 1 Einleitung

## 1.1 Ferrocen

Seit der erstmaligen Beschreibung von Ferrocen im Jahr 1951<sup>[1]</sup> wurden zahlreiche Reaktivitätsstudien mit dieser sehr stabilen Sandwich-Verbindung durchgeführt. Im Gegensatz zu den meisten Metallocenen ist Ferrocen luftstabil und thermisch sowie chemisch sehr robust.<sup>[2]</sup> Aufgrund der Aromatizität der beiden Cp-Ringe ähnelt Ferrocen in seiner Reaktivität dem Benzol (Schema 2.1). Ein großer Unterschied zu diesem liegt in der möglichen Oxidation des Metallzentrums. Mit einer Vielzahl an Oxidationsmitteln (Mineral- oder LEWIS-Säuren, Halogeniden, Chinonen, etc.) wird das Ferrocenium-Ion gebildet, das wiederum durch Reduktionsmittel wie beispielsweise  $\text{SnCl}_2$  in die Ausgangsverbindung Ferrocen überführt werden kann.<sup>[3]</sup> Aufgrund dieser einfachen Redoxchemie und der Inertheit des entstehenden Ferrocens werden Ferrocenium-Verbindungen als milde Ein-Elektronen-Oxidationsmittel in der organischen Synthese eingesetzt.<sup>[4]</sup> Folglich lässt sich Ferrocen nicht durch elektrophile aromatische Substitution oxidierender Elektrophile modifizieren, wohingegen die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung und -Alkylierung analog zum Benzol abläuft. Aufgrund des größeren Elektronenreichtums der Cp-Anionen ist die Reaktivität von Ferrocen im Vergleich zu Benzol um ein Vielfaches höher, sodass es neben der Einführung eines Restes auch zu Mehrfachsubstitutionen kommt.<sup>[5]</sup>

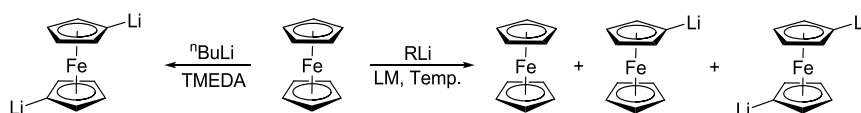


Schema 2.1: Mögliche Derivatisierung von Ferrocen.

Eine dazu grundverschiedene Reaktion lässt sich in aromatischen Lösungsmitteln unter Zusatz von LEWIS-Säuren beobachten. Hierbei wird ein Cp-Ring unter Bildung des entsprechenden gemischten Sandwich-Komplexes  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-Aren})]^+$  substituiert.<sup>[6]</sup> Diese

kationischen Komplexe sind um einiges reaktiver als Ferrocen und werden deshalb als Edukte für die Synthese von monosubstituierten Ferrocenen unter photolytischer Aren-Verdrängung eingesetzt.<sup>[7]</sup>

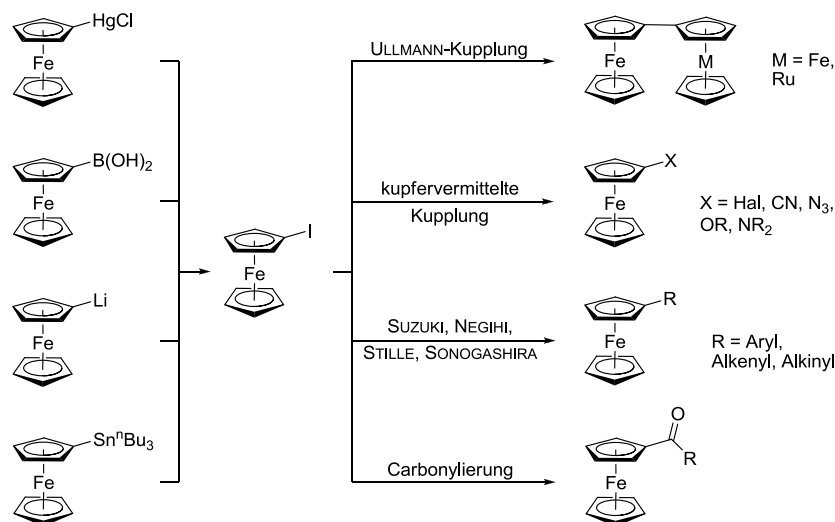
Durch Metallierung und anschließender Umsetzung mit einem Elektrophil können auf einfachem Weg modifizierte Ferrocene dargestellt werden. Die Deprotonierung findet meist unter Zuhilfenahme von Lithiumorganylen statt. Diese werden aufgrund ihrer geringen Toxizität Quecksilber-Verbindungen vorgezogen. Die Gegenwart des zweiten Cp-Ringes, der ebenfalls deprotoniert werden kann, stellt eine große Herausforderung für die selektive Synthese von Lithioferrocen dar. Während Dilithioferrocen selektiv unter Anwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) erhalten werden kann,<sup>[8]</sup> müssen die Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Lithioferrocen ( $\text{FcLi}$ ,  $\text{Fc} = (\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$ ; Ferrocenyl) genau eingestellt werden (Schema 2.2). Eine Studie über die Reaktivität verschiedener Lithiumbasen in unterschiedlichen Lösungsmitteln führte zu einer optimierten Synthese von  $\text{FcLi}$ .<sup>[9]</sup> Während mit den Basen Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Methyllithium keine Deprotonierung erfolgte, konnten mit  $n\text{BuLi}$  und  $t\text{BuLi}$  nach Umsetzung mit Tributylzinnchlorid die entsprechenden substituierten Ferrocene identifiziert werden. Auch eine Lösungsmittelabhängigkeit konnte beobachtet werden. Die besten Ergebnisse wurden mit  $t\text{BuLi}$  in einem Lösungsmittel-Gemisch von THF und Hexan bei 0 °C erzielt, wobei neben 60%  $\text{FcLi}$  und 7% Dilithioferrocen auch 33% Ferrocen isoliert wurden.<sup>[9]</sup>



**Schema 2.2:** Deprotonierung von  $\text{FcH}$  mit Lithiumorganylen.

In vielen Fällen wird *in situ* generiertes  $\text{FcLi}$  in das weniger reaktive Iodoferrocen ( $\text{FcI}$ ) überführt, das eine wichtige Ausgangsverbindung für die Darstellung von substituierten Ferrocenen ist. Trotz der Tatsache, dass  $\text{FcI}$  bereits im Jahr 1955<sup>[10]</sup> erstmalig beschrieben wurde, stellt die Synthese des hochreinen Produktes noch immer eine Herausforderung dar.<sup>[11]</sup> Neben einer auf toxischem  $\text{FcHgCl}$  basierenden Route wurde  $\text{FcI}$  in den letzten Jahren ausgehend von  $\text{FcB}(\text{OH})_2$ ,<sup>[12]</sup>  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_3$ <sup>[9,13]</sup> und dem bereits beschriebenen  $\text{FcLi}$ <sup>[14]</sup> dargestellt (Schema 2.3). Die auf  $\text{FcLi}$  basierende Synthese hat sich als Standardverfahren etabliert. Um die Entstehung disubstituierter Produkte zu unterbinden, wird das entsprechende Lithiumorganyl im Unterschuss eingesetzt, wodurch stets ein Gemisch aus  $\text{FcI}$  und  $\text{FcH}$  erhalten wird. Die Trennung dieser Komponenten erwies sich aufgrund von ähnlichen physikalischen Eigenschaften als schwierig, wodurch oft nur geringe Ausbeuten erhalten werden.

Ausgehend von Iodoferrocen sind Verbindungen mit einer Vielzahl reaktiver Gruppen zugänglich (Schema 2.3). Neben der ULLMANN-Reaktion<sup>[15]</sup> wurden bereits mehrfach kupfervermittelte Kupplungen<sup>[16]</sup> beschrieben, wodurch auch heteroatomsubstituierte Ferrocene erhalten werden können. Kohlenstoffbasierte Substituenten werden in den meisten Fällen in palladiumkatalysierten C-C-Kupplungsreaktionen eingeführt. Neben SUZUKI-<sup>[17]</sup> NEGISHI-<sup>[18]</sup> STILLE-<sup>[19]</sup> und SONOGASHIRA-Kupplungen<sup>[20]</sup> kann FcI auch in Carbonylierungen<sup>[21]</sup> erfolgreich eingesetzt werden.



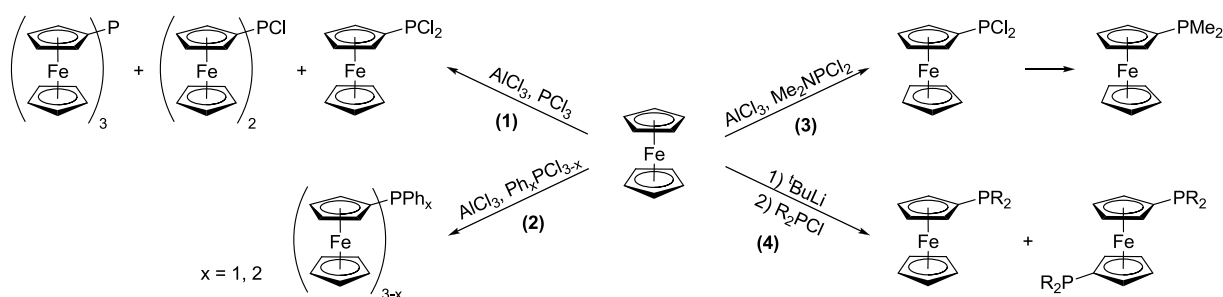
**Schema 2.3:** Darstellung<sup>[9-14]</sup> von FcI und Anwendung<sup>[15-21]</sup> als Ausgangsverbindung.

## 1.2 Ferrocenylphosphine

Heutzutage stellen ferrocenbasierte Verbindungen wichtige Struktur motive in der metallorganischen Chemie, den Materialwissenschaften und ganz besonders der Katalyse dar.<sup>[22]</sup> Phosphorsubstituierte Ferrocene stellen hierbei die am weitesten untersuchte Klasse heteroatomsubstituierter Ferrocene dar, was an ihrer Anwendung als Liganden in einer Vielzahl an metallkatalysierten Reaktionen liegt. Während ein großes Interesse an den disubstituierten Verbindungen besteht - der bekannteste Ligand ist wahrscheinlich 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen<sup>[23]</sup> (dppf), wurden in den letzten Jahrzehnten auch vermehrt monosubstituierte Komplexe hinsichtlich ihrer Anwendung in der homogenen Katalyse untersucht. Die nahezu unbegrenzten Möglichkeiten zur Variation der Substituenten machen hierbei die Popularität von Phosphinen als Liganden in der metallorganischen Chemie aus.

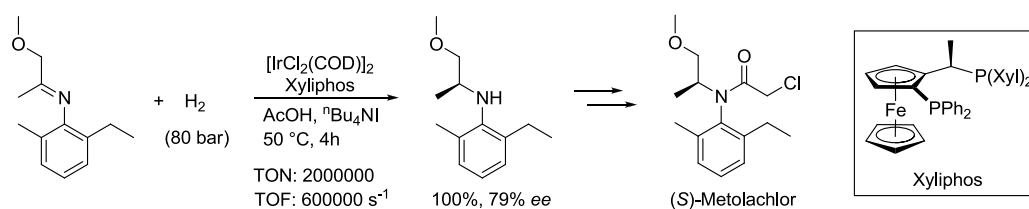
Ferrocenylphosphine wurden erstmals im Jahre 1962 von SOLLOTT *et al.* dargestellt.<sup>[24]</sup> Hierbei wird das Phosphor-Atom durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung mit PCl<sub>3</sub> eingeführt, wobei allerdings auch Mehrfachsubstitutionen beobachtet werden konnten (Schema 2.4, 1). In den darauffolgenden Untersuchungen der Phosphorylierung konnte eine

unterschiedliche Reaktivität verschiedener Phosphine nachgewiesen werden.<sup>[25]</sup> Die Bildung eines definierten Produktes konnte allerdings nur bei Verwendung von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  und  $\text{PhPCl}_2$  beobachtet werden (Schema 2.4, 2).<sup>[25a,26]</sup> Durch Optimierung der Syntheseroute und Verwendung von  $\text{Me}_2\text{NPCl}_2$  konnte von KNOX *et al.* schließlich  $\text{FcPCl}_2$  in geringer Ausbeute erhalten werden, das mit verschiedenen Methylierungsreagenzien in den elektronenreichen Liganden  $\text{FcPMe}_2$  überführt wurde (Schema 2.4, 3).<sup>[27]</sup> Eine allgemeine Syntheseroute für Ferrocenylphosphine liegt in der Umsetzung von *in situ* generiertem Lithioferrocen mit dem entsprechenden  $\text{R}_2\text{PCl}$  (Schema 2.4, 4). Im Fall von alkylsubstituierten Ferrocenylphosphinen sinken die Ausbeuten allerdings mit abnehmendem sterischen Anspruch des Restes drastisch (R:  $t\text{Bu}$  (45-78%),<sup>[28]</sup> Cy (44-70%),<sup>[29]</sup> Et (30%),<sup>[30]</sup> Me (23%)<sup>[27]</sup>). Zusätzlich wird auch das entsprechende 1,1'-disubstituierte Phosphin in nicht unerheblichem Maß gebildet, das durch Chromatographie unter Inertgas vom gewünschten Produkt abgetrennt werden muss.



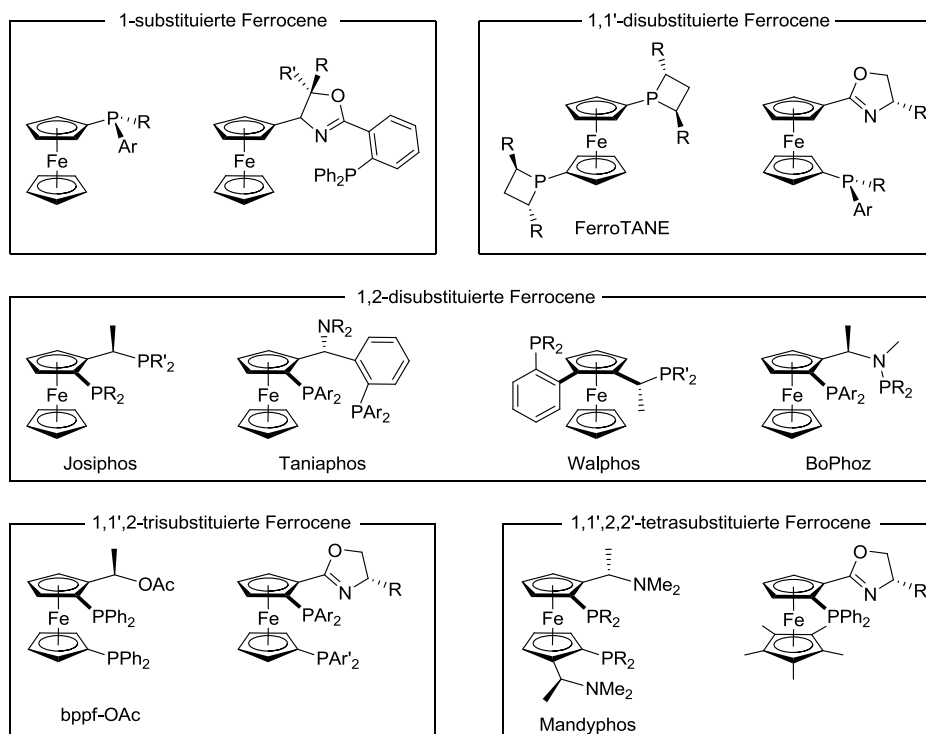
**Schema 2.4:** Mögliche Syntheserouten zu Ferrocenylphosphinen.

Seit einigen Jahren finden insbesondere chirale Phosphine und deren Metallkomplexe eine immer größere Verwendung in der asymmetrischen Katalyse.<sup>[31]</sup> Neben dem wissenschaftlichen Interesse wächst die Bedeutung solcher Verbindungen für industrielle Anwendungen. Ein herausragendes Beispiel ist die Verwendung des chiralen Liganden Xyliphos im Schlüsselschritt der industriellen Herstellung des Herbizids (*S*)-Metolachlor (Schema 2.5).<sup>[32]</sup> Als Katalysator fungiert bei dieser hochselektiven asymmetrischen Hydrierung ein Iridium-Komplex basierend auf dem zu den Josiphos-Liganden zählenden Phosphin. Diese Reaktion stellt damit den bis dato umsatzstärksten, enantioselektiven industriellen Prozess mit einer Jahresproduktion von über 10000 t dar.<sup>[33]</sup>



**Schema 2.5:** Schlüsselschritt der (*S*)-Metolachlor-Synthese.<sup>[32]</sup>

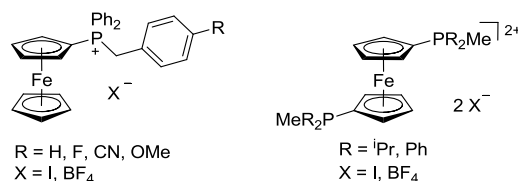
Ein kleiner Ausschnitt repräsentativer Liganden ist in Schema 2.6 gezeigt.<sup>[34]</sup> Der hohe Stellenwert dieser chiralen Liganden wird daran ersichtlich, dass viele der Verbindungen trotz ihrer aufwändigen und kostspieligen Synthese kommerziell erhältlich sind.



**Schema 2.6:** Repräsentative chirale Liganden mit besonderer Bedeutung in der asymmetrischen Katalyse.<sup>[34]</sup>

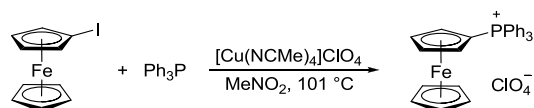
### 1.3 Ferrocenbasierte Phosphonium-Verbindungen

Die Synthese von ferrocenbasierten Komplexen der Form  $[\text{FcPR}_2\text{R}]^+$  mit direkt am Cp-Ring gebundener Phosphonium-Funktionalität wird in den meisten Fällen durch Alkylierung der entsprechenden Ferrocenylphosphine realisiert. Aufgrund der oben beschriebenen Komplikationen bei der Synthese dieser Phosphor(III)-Verbindungen basieren bis dato die meisten bekannten Phosphonium-Salze auf den phenylsubstituierten Ferrocenylphosphinen  $\text{FcPPh}_2$  und  $\text{dppf}$  (Schema 2.7). Neben diesen Komplexen wurden bereits 1963 im Rahmen der erstmaligen Synthese der Ferrocenylphosphine  $\text{Fc}_{3-x}\text{PPh}_x$  ( $x = 0-2$ ) durch Alkylierung mit Methyljodid die Phosphonium-Verbindungen der Form  $[\text{Fc}_{3-x}\text{PPh}_x\text{Me}]$  dargestellt.<sup>[25a]</sup>



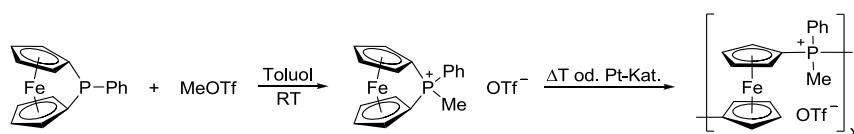
**Schema 2.7:** Auswahl bekannter ferrocenbasierter Phosphonium-Salze.<sup>[8a,35]</sup>

Neben der Alkylierung von Ferrocenylphosphinen wurde 1971 von SATO *et al.* eine kupfervermittelte Kupplung von Iodoferrocen zur Darstellung von  $[\text{FcPPh}_3]\text{ClO}_4$  beschrieben (Schema 2.8).<sup>[36]</sup> Diese Reaktion wurde bisher allerdings noch nicht auf alkylsubstituierte Phosphine oder andere Kupfer-Komplexe übertragen. Neben der Synthese des für die Kupplung notwendigen Iodoferrocens ist das verwendete Nitromethan als Lösungsmittel ein Nachteil dieser Kupplung. Die Durchführung der Reaktion in Acetonitril oder Pyridin war allerdings nicht erfolgreich.



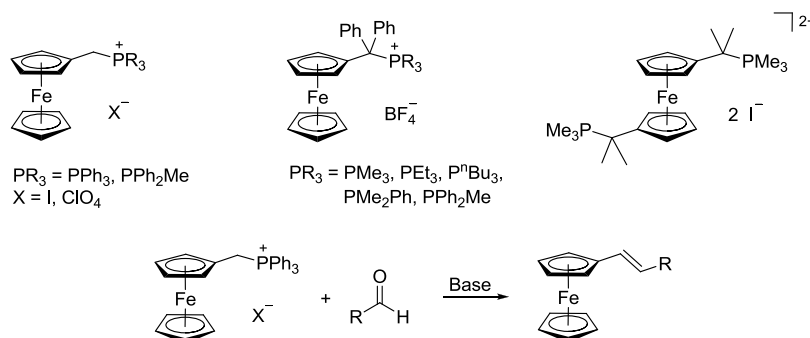
**Schema 2.8:** Kupfervermittelte Kupplung zur Synthese von  $[\text{FcPPh}_3]\text{ClO}_4$ .<sup>[36]</sup>

Im Bereich der disubstituierten Ferrocenyl-Verbindungen wurde durch die Methylierung eines [1]Ferrocenophans ein phosphoniumverbrücktes [1]Ferrocenophan dargestellt, das sich in einer ringöffnenden Polymerisation umsetzen lässt (Schema 2.9).<sup>[37]</sup> Die Polymerisation kann entweder thermisch oder durch einen Platin-Katalysator initiiert werden. Das erhaltene Polymer zeigt amorphes Verhalten und weist eine vergleichbare thermische Stabilität zu ähnlichen Poly(ferrocenylphenylphosphinen) auf.



**Schema 2.9:** Ringöffnende Polymerisation eines phosphoniumverbrückten [1]Ferrocenophans.<sup>[37]</sup>

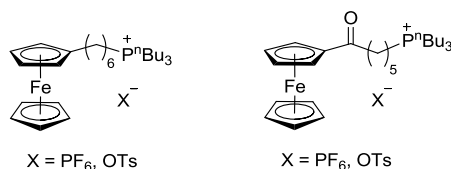
Neben der Synthese von Ferrocenyl-Verbindungen mit direkt am Cp-Ring gebundener Phosphonium-Gruppe sind in der Literatur auch Verbindungen mit einem *Spacer* zwischen der Ferrocen-Einheit und dem Phosphoratom bekannt, wobei es sich meist um  $\text{C}_1$ -Bausteine handelt.<sup>[38]</sup> Solche Komplexe finden Einsatz als Präkursoren für die Synthese von  $\text{FcCR}$ -substituierten Verbindungen (Schema 2.10).<sup>[39]</sup>



**Schema 2.10:** Ferrocenbasierte Phosphonium-Verbindungen mit  $\text{C}_1$ -*Spacern*<sup>[38]</sup> und ihr Einsatz in WITTIG-Reaktionen.<sup>[39]</sup>

Diese oft sehr komplexen Moleküle können durch eine WITTIG-Reaktion dargestellt und im Bereich der Materialchemie eingesetzt werden. Das Feld der möglichen Anwendungen dieser Donor-Akzeptor-Verbindungen<sup>[40]</sup> ist sehr breit und beinhaltet unter anderem Photochromie,<sup>[41]</sup> molekulare Drähte,<sup>[42]</sup> nichtlineare Optik<sup>[43]</sup> sowie die Verwendung als Farbstoffe.<sup>[44]</sup>

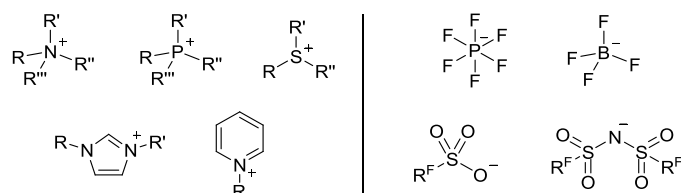
Zusätzlich zu Verbindungen mit einem  $C_1$ -*Spacer* wurden auch Salze mit  $C_6$ -Bausteinen dargestellt. Aufgrund der langen Alkylketten weisen diese Verbindungen im Vergleich mit den Komplexen der Form  $[FcPR_3]^+$  und  $[FcCR'_2PR_3]^+$  einen weitaus geringeren Schmelzpunkt auf. Die in Schema 2.11 abgebildeten Komplexe sind damit die ersten mit Ferrocen funktionalisierten phosphoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten.<sup>[45]</sup> Aufgrund der großen Entfernung zwischen Ferrocen-Einheit und Phosphonium-Gruppe wirkt sich diese nur unwesentlich auf das elektrochemische Potential der Komplexe aus, wodurch nur geringfügige  $E_{1/2}$ -Unterschiede im Vergleich zu den Modell-Ferrocenen Ethylferrocen (FcEt) und Acetylferrocen (FcAc) erhalten werden.



**Schema 2.11:** Ferrocenbasierte Phosphonium-Verbindungen mit  $C_6$ -*Spacer*.<sup>[45]</sup>

## 1.4 Ionische Flüssigkeiten

Unter einer ionischen Flüssigkeit (engl. *ionic liquid*, IL) wird eine Verbindung bezeichnet, die nur aus organischen, oder anorganischen Ionen aufgebaut ist und einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C aufweist. Zusätzlich besitzen sie unterhalb ihrer thermischen Zersetzungstemperatur einen sehr geringen Dampfdruck.<sup>[46]</sup> Während bereits 1914 von WALDEN mit Ethylammoniumnitrat  $[EtNH_3]NO_3$  die erste bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit (engl. *room temperature ionic liquid*, RTIL) beschrieben wurde, ist das Feld der ILs erst in den letzten Jahrzehnten erheblich gestiegen.<sup>[47]</sup> Hierzu trugen Untersuchungen an hydrolyseempfindlichen chloroaluminatbasierten ILs<sup>[48]</sup> sowie die Entwicklung hydrolysestabiler Anionen<sup>[49]</sup> maßgeblich bei. In Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Ionen können sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten stark variieren. In Schema 2.12 sind einige gängige Kationen und Anionen abgebildet, aus denen sich ILs zusammensetzen können. Hierbei fällt auf, dass meist große asymmetrisch substituierte Kationen und sterisch anspruchsvolle fluorinierte Anionen verwendet werden. Dies führt zu einer Verteilung der Ladungsdichte unter Ausbildung geringer intermolekularer Wechselwirkungen.<sup>[50]</sup>



**Schema 2.12:** Auswahl typischer Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten.<sup>[50]</sup>

Die Anwendungsgebiete von ILs sind bereits sehr zahlreich und erstrecken sich sowohl über das Chemie- als auch das Ingenieurwesen. Neben der Anwendung als alternative nicht-wässrige und trotzdem polare Lösungsmittel in katalytischen Reaktionen<sup>[51]</sup> werden sie unter anderem zur Entschwefelung von Kraftstoffen<sup>[52]</sup> und aufgrund der oft hohen thermischen Stabilität, als Schmiermittel<sup>[53]</sup> verwendet. Der Einsatz als Hochenergiematerialien von stickstoffreichen Verbindungen tritt zunehmend in den Vordergrund, da die ILs meist thermisch stabiler als nichtionische Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung sind, was den Sicherheitsaspekt bei Sprengstoffen erhöht.<sup>[54]</sup>

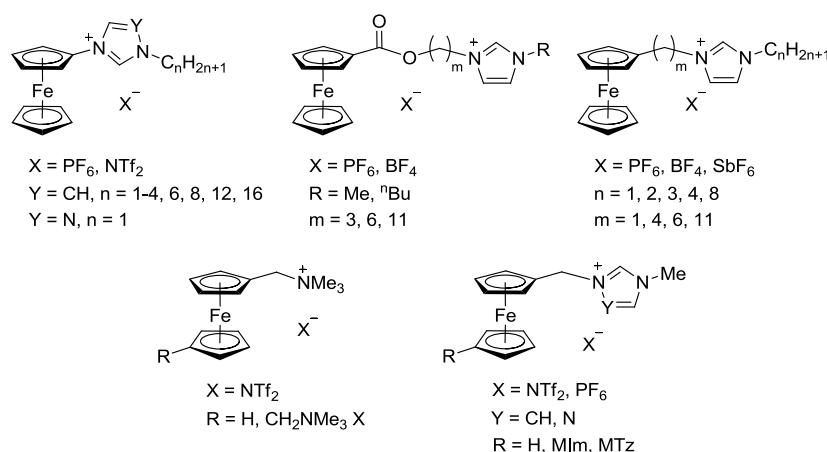
Zusätzlich wurde mit den aufgabenspezifischen ionischen Flüssigkeiten (engl. *task-specific ionic liquids*, TSILs) ein neues Feld erschlossen.<sup>[55]</sup> Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die eine kovalent an die IL gebundene funktionelle Gruppe tragen. So können ILs mit protischen<sup>[56]</sup> oder basischen<sup>[57]</sup> Gruppen als Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen eingesetzt werden. Auch in Extraktionsprozessen<sup>[58]</sup> und der Chemisorption<sup>[59]</sup> verschiedener Gase wurden bereits TSILs eingesetzt. Das Hauptaugenmerk besteht bei letzterem auf der reversiblen CO<sub>2</sub>-Absorption.<sup>[60]</sup> Aufgrund der Wirkung als Treibhausgas und der natürlichen Kontaminierung von Erdgas stellt die kosteneffiziente Bindung von CO<sub>2</sub> eine aktuelle umweltpolitische und wirtschaftliche Herausforderung dar.

Ein weiteres Anwendungsgebiet von TSILs liegt in der Elektrochemie. In Lithium-Ionen-Batterien können zum Beispiel redoxaktive ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt-Additive eingesetzt werden, was zu einer höheren Stabilität der Batterie führt.<sup>[61]</sup> Hierbei kann der jeweilige redoxaktive Rest entweder im Anion oder im Kation lokalisiert sein. Im Falle redoxaktiver Anionen werden neben (Pseudo)halogeniden<sup>[62]</sup> und rein organischen ILs auf Basis von Dimethoxybenzol<sup>[63]</sup> oder Zitronensäure<sup>[64]</sup> auch Polyoxometallate<sup>[65]</sup> verwendet. Auf dem Gebiet der redoxaktiven Kationen wurden bisher meist ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten (FcILs) eingesetzt.<sup>[66]</sup> Im Folgenden soll etwas näher auf die Strukturbeziehungen dieser Klasse eingegangen werden.



## 1.5 Ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten

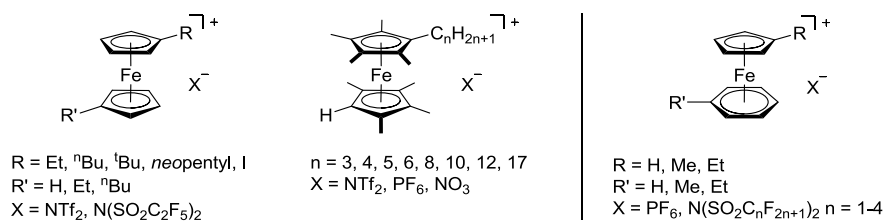
Aufgrund der Tatsache, dass Ferrocene einen reversiblen Ein-Elektronen-Redoxprozess aufweisen und das korrespondierende Ferrocenium-Salz eine hohe Stabilität mit sich bringt, ist das entsprechende Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar äußerst beständig.<sup>[67]</sup> Durch die einfache Abgabe eines Elektrons fungiert die Ferrocen-Einheit als starker Donor, der Systeme mit einem Elektronenmangel zu stabilisieren vermag.<sup>[68]</sup> In diesen Bereich fallen auch ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten, deren Kationen ein Ferrocen-Rückgrat aufweisen.



**Schema 2.13:** Bisher bekannte FcILs mit Stickstoff-Substituenten.<sup>[69]</sup>

Neben den schon erwähnten phosphoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten (Schema 2.11) beruhen die meisten FcILs auf einem quartärisierten Stickstoffsubstituenten (Schema 2.13). Abgesehen von ammoniumsubstituierten Komplexen<sup>[69b]</sup> kommen meist Imidazolium- oder Triazolium-Verbindungen zum Einsatz. Das Ferrocen-Gerüst ist in den meisten Fällen durch einen unterschiedlich langen *Spacer* vom ionischen Rest getrennt. Durch Variation des *Spacers* lassen sich somit die elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften modifizieren. Neben unterschiedlich langen carboxylsubstituierten *Spacern*<sup>[69c]</sup> werden vornehmlich alkyl-substituierte Verbindungen<sup>[69a,69e,69f]</sup> verwendet. In seltenen Fällen ist das redoxaktive Rückgrat direkt mit der ionischen Gruppe verbunden.<sup>[69d]</sup> Die auf diese Weise in direkter Nachbarschaft zum Metallzentrum lokalisierte Ladung wirkt sich am stärksten auf das elektrochemische Potential der entsprechenden Verbindung aus. Mit zunehmender Distanz nimmt der Einfluss des ionischen Restes immer weiter ab und ist bei sehr großen Entfernungen, ab einer Kettenlänge von ca. sechs C-Atomen, vergleichbar mit den entsprechenden alkyl- oder carboxylsubstituierten Ferrocenen.

Vereinzelte wurden auch Bis-onium-Komplexe dargestellt, die aufgrund ihrer dikationischen Eigenschaft meist höhere Schmelzpunkte aufweisen und damit per Definition oft keine ionischen Flüssigkeiten mehr darstellen.<sup>[69b]</sup>



**Schema 2.14:** Ferroceniumbasierte ILs<sup>[70]</sup> sowie ILs auf Basis von gemischten Sandwich-Komplexen.<sup>[71]</sup>

Seit einigen Jahren sind auch ILs auf Basis von Ferrocenium-Verbindungen<sup>[70]</sup> und gemischten Sandwich-Komplexen<sup>[71]</sup> bekannt (Schema 2.14), die allerdings einige Nachteile aufweisen. Die ferroceniumbasierten Komplexe büßen nach Reduktion ihren ionischen Charakter ein, wodurch zum einen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und zum anderen die Retentionskraft in Elektrolyten drastisch abnimmt. Die Anwendbarkeit der gemischten Sandwich-Komplexe wird hingegen durch ihre Lichtempfindlichkeit stark eingeschränkt.

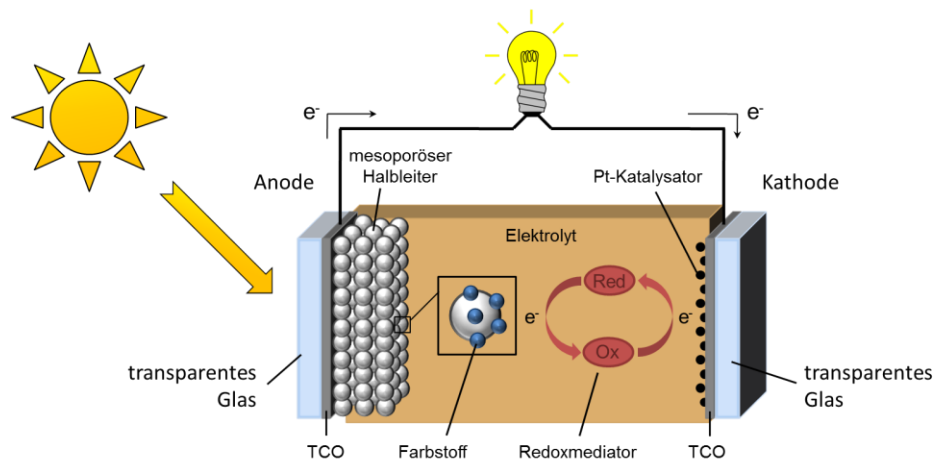
Eine mögliche Anwendung von substituierten Ferrocenen liegt seit Kurzem in der Verwendung als Redoxmediatoren in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.<sup>[72]</sup> Im Folgenden soll kurz auf den aktuellen Kenntnisstand dieser vielversprechenden Solarkollektoren eingegangen werden.

## 1.6 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

In den letzten Jahrzehnten sind der Energiebedarf der Weltbevölkerung und gleichzeitig die globale Erwärmung drastisch gestiegen. Nach der Nuklearkatastrophe von Fukushima im Jahr 2011 wurde in der Bundesrepublik Deutschland der Atomausstieg beschlossen, wodurch Alternativen für die Atomkraft gefunden werden mussten und müssen. Auf der Suche nach einem Ersatz treten erneuerbare Energiequellen immer mehr in den Fokus. Neben der Wasserkraft und der Windenergie kommt der Solarenergie hierbei eine Schlüsselrolle zu.

Die bisher etablierten Solarkollektoren basieren meist auf anorganischem Silizium. Zwar gibt es fast unerschöpfliche Rohstoff-Vorkommen zur Herstellung solcher Zellen, jedoch ist die Gewinnung des notwendigen hoch reinen Siliziums sehr aufwendig und kostspielig.<sup>[73]</sup> Aus diesem Grund wird fieberhaft an der Entwicklung billiger Solarenergietechnologien geforscht. Seit der Entwicklung der farbstoffbasierten Solarzelle (engl. *dye-sensitized solar cell*, DSSC) im Jahr 1991<sup>[74]</sup> sind große Fortschritte bei der technischen Weiterentwicklung von DSSCs erzielt worden.<sup>[75]</sup> Diese, nach ihrem Entdecker auch als GRÄTZEL-Zellen bezeichneten Solarzellen erzielen unter standardisierter Beleuchtung (*Global Air Mass 1.5* = AM 1.5 G) Wirkungsgrade von bis zu 12%.<sup>[76]</sup>

Die Funktionsweise einer solchen Zelle soll anhand des schematischen Aufbaus (Abbildung 2.1) veranschaulicht werden. Das System besteht aus zwei mit einem transparenten, elektrisch leitfähigen Oxid (engl. *transparent conducting oxide*, TCO) beschichteten Gläsern, welche die Elektroden darstellen. Auf der Anode ist ein mesoporöser anorganischer Halbleiter aufgetragen, der mit dem Photosensibilisator beschichtet ist. Die Halbleiterschicht ist mit dem Elektrolyten durchdrungen, der zusätzlich den Redoxmediator, ein Lochleitermaterial (engl. *hole-transport material*, HTM), enthält. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit ist die Gegenelektrode mit einer dünnen katalytischen Platinschicht versehen.<sup>[77]</sup>



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.<sup>[75]</sup>

Fällt Licht geeigneter Wellenlänge auf den Farbstoff, wird dieser optisch angeregt, wobei Elektronen aus dem höchsten besetzten Orbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) angehoben werden. Diese angeregten Elektronen werden in das Leitungsband des Halbleiters injiziert. Die Regeneration des Farbstoffs wird durch den im Elektrolyten gelösten Redoxmediator realisiert. Durch Migration der Elektronen von der Anode über den Verbraucher zur Kathode und der positiven Ladung des oxidierten Redoxmediators innerhalb des Elektrolyten wird der Stromkreis geschlossen. Das Leistungsverhalten und damit der Wirkungsgrad  $\eta$  der gesamten Solarzelle werden aufgrund der Vielzahl an Bauelementen durch eine Reihe an Parametern beeinflusst. Da der Zusammenhang zwischen diesen Bestandteilen und dem Wirkungsgrad nicht linear ist, soll im Folgenden nur generell über die einzelnen Bauelemente informiert werden.

### 1.6.1 Elektroden

Aufgrund der notwendigen Transparenz der Elektroden kommen wie bereits erwähnt TCOs zum Einsatz. In den meisten Fällen wird entweder Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) oder fluordotiertes Zinnoxid (engl. *fluorine tin oxide*, FTO) auf einem Glassubstrat aufgebracht. Um die Flexibilität der DSSCs zu erhöhen, wird aktuell unter anderem an Ersatzmaterialien für Glas, basierend auf polymeren Werkstoffen, geforscht.<sup>[78]</sup>

### 1.6.2 Halbleiter

Dem verwendeten Halbleiter und dessen Struktur kommt eine wesentliche Bedeutung zu. Typischerweise wird meso- oder nanoporöses  $\text{TiO}_2$  verwendet, da hierbei die größten Effizienzen erzielt werden konnten.<sup>[79]</sup> Hauptsächlich wird Anatas und in selteneren Fällen Rutil verwendet.<sup>[80]</sup> Zusätzlich wurden auch andere Metalloxide wie z. B.  $\text{ZnO}$ ,<sup>[81]</sup>  $\text{SnO}_2$ <sup>[82]</sup> und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[83]</sup> oder ternäre Systeme wie  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[84]</sup> und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ <sup>[85]</sup> auf ihre Aktivität hin untersucht.<sup>9</sup> Die verschiedenen Halbleitermaterialien weisen unterschiedliche Bandlücken (engl. *band gap*) sowie FERMI-Niveaus auf, was einen erheblichen Einfluss auf die resultierenden Parameter einer DSSC haben kann.<sup>[86]</sup>

Im Vordergrund der Forschung steht die poröse Struktur des verwendeten Halbleiters. Aufgrund der resultierenden großen spezifischen Oberfläche können verhältnismäßig große Mengen des entsprechenden Farbstoffes adsorbiert werden, was eine effiziente Lichtsammlung ermöglicht. Neben der Porengröße kann sich auch die Schichtdicke des Halbleiters auf die Effizienz der Zelle auswirken. Zusätzlich zur Oberflächenstruktur trat die Morphologie des verwendeten Halbleitermaterials in den letzten Jahren immer weiter in den Fokus der Forschung. Das Feld wird überspannt von zufällig wachsenden Nanopartikeln bis hin zu organisierten Matrizen von Nanoröhren und einkristallinen Nanostäbchen.<sup>[87]</sup> Es wird erwartet, dass der Ladungstransport durch die gleichmäßig angeordneten Strukturen verbessert werden kann. Durch die Anordnung der Stäbchen und Röhren sollen dabei die Richtung des Ladungstransportes vorgegeben und Abbruchreaktionen durch Rekombination vermieden werden.

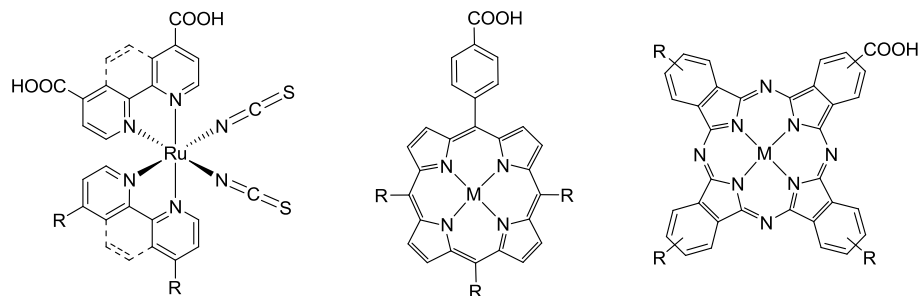
---

<sup>9</sup> Die genannten Metalloxide stellen keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sollen nur als Beispiele für die verschiedenen Systeme gelten.

### 1.6.3 Farbstoffe

Der Farbstoff einer DSSC muss verschiedenen chemischen sowie physikalischen Anforderungen entsprechen. Die kovalente Anbindung an den Halbleiter erfordert eine Ankergruppe, die meist aus einer Carbonsäure- oder Phosphonsäure-Gruppe besteht. Hiermit ist zum einen eine wirkungsvolle Elektroneninjektion in das Leitungsband des Halbleiters möglich, zum anderen wird ein Ausbluten in den Elektrolyten verhindert.

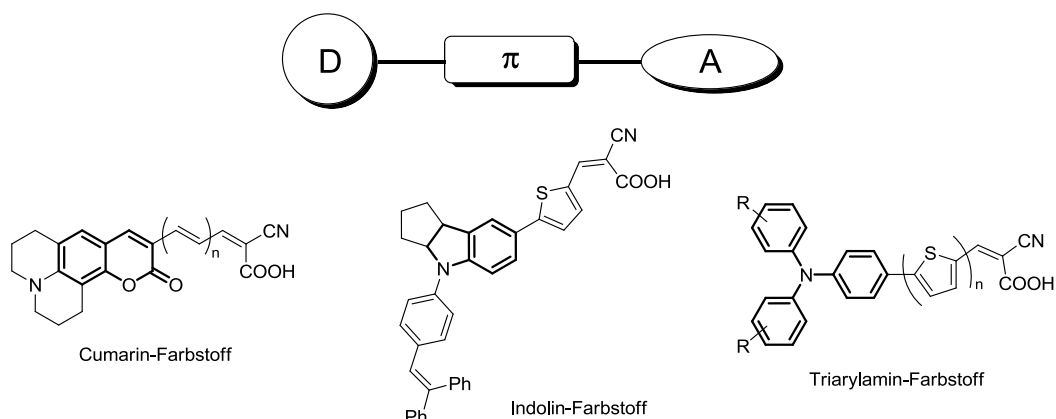
Neben diesen synthetischen Voraussetzungen gibt es eine Reihe physikalischer Anforderungen für einen effizienten Farbstoff. Das HOMO muss energetisch tief liegen, damit eine wirksame Regenerierung durch den Redoxmediator stattfinden kann, während das LUMO energetisch hoch liegen muss, um so eine wirksame Ladungsinjektion in das Leitungsband des Halbleiters zu garantieren. Zusätzlich muss der Transfer des angeregten Elektrons in das Leitungsband des Halbleiters schnell verlaufen, da sonst durch Ladungsrekombination der Zerfall in den energetischen Grundzustand des Farbstoffs stattfinden kann. Um eine möglichst gute Quantenausbeute zu erzielen, sollte der Farbstoff zusätzlich ein starkes Absorptionsvermögen (großer molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$ ) über einen breiten Wellenlängenbereich des sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereichs des Sonnenlichts aufweisen.<sup>[75]</sup>



**Schema 2.15:** Repräsentative Beispiele für metallorganische Farbstoffe.<sup>[88]</sup>

Die verwendeten Farbstoffe werden in zwei Klassen unterteilt; zum einen werden metallorganische Komplexe<sup>[88]</sup> (Schema 2.15) und zum anderen rein organische Farbstoffe<sup>[89]</sup> (Schema 2.16) eingesetzt. Im Bereich der metallbasierten Farbstoffe kann neben den Liganden und Substituenten auch das jeweilige Metall ersetzt werden. Während anfangs meist Ruthenium-Komplexe mit Polypyridyl-Liganden eingesetzt wurden (Schema 2.15, links),<sup>[90]</sup> wird neuerdings vermehrt auf Komplexe auf Basis von Metallen wie Rhenium,<sup>[91]</sup> Eisen,<sup>[92]</sup> Osmium,<sup>[93]</sup> Platin<sup>[94]</sup> und Kupfer<sup>[95]</sup> zurückgegriffen. Ein Nachteil dieser Komplexe liegt in der begrenzten Absorption im nahen Infrarotbereich. Hier weisen Porphyrin-<sup>[96]</sup> und Phthalocyanin-Systeme<sup>[97]</sup> (Schema 2.15, rechts) intensive Absorptionsbanden auf und besitzen zusätzlich eine gute chemische, photoelektrische und thermische Stabilität. Damit stellen sowohl die rein organischen

Makrozyklen als auch deren Metall-Komplexe potenzielle Kandidaten für den Einsatz als Farbstoffe in DSSCs dar.<sup>[98]</sup>



**Schema 2.16:** Schematischer Aufbau organischer Farbstoffe (D = Donor,  $\pi$  = konjugiertes  $\pi$ -System, A = Akzeptor) und Beispiele rein organischer Farbstoffe.<sup>[89]</sup>

Im Vergleich mit Übergangsmetallkomplexen liefern rein organische Farbstoffe meist höhere molare Extinktionskoeffizienten, was neben den geringeren Produktionskosten einen wesentlichen Vorteil dieser Klasse darstellt. Nachteilig wirken sich oft schmalere Absorptionsbanden aus, wodurch das Lichtsammelvermögen eingeschränkt wird und Effizienzeinbußen verzeichnet werden.<sup>[99]</sup> Grundsätzlich bestehen metallfreie Farbstoffe aus einem Donor- und einem Akzeptor-Teil, die durch ein konjugiertes  $\pi$ -System verbunden sind. Die Grundstruktur des Donors bestimmt hierbei die Namensgebung der entsprechenden Farbstoffe. Neben den in Schema 2.16 abgebildeten Farbstoffen auf Basis von Coumarin,<sup>[100]</sup> Indolin<sup>[101]</sup> und Triarylaminen<sup>[102]</sup> sind bereits eine Vielzahl an weiteren Farbstoffen zum Einsatz gekommen. Hierbei wurden unter anderem Tetrahydrochinoline,<sup>[103]</sup> Heteroanthracene,<sup>[104]</sup> Carbazole,<sup>[105]</sup> N,N-Dialkylaniline,<sup>[106]</sup> Squaraine<sup>[107]</sup> oder Perylene<sup>[108]</sup> verwendet, was die Vielfältigkeit dieser Farbstoffklasse aufzeigt. Neben der hauptsächlich eingesetzten Cyanacrylsäure werden auch Carbonsäuren<sup>[109]</sup> oder Säuren auf Rhodanin-Basis<sup>[110]</sup> als Akzeptoren eingesetzt. Durch Variation der Molekülstruktur lassen sich die Absorptions- und elektrochemischen Eigenschaften der Farbstoffe gezielt einstellen.

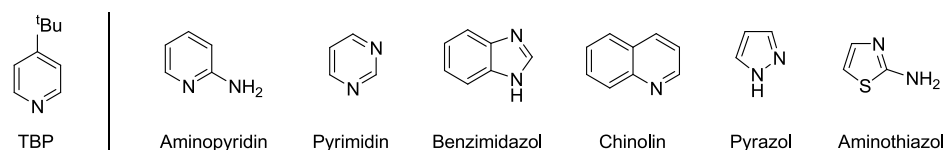
#### 1.6.4 Elektrolyte

Die Anforderungen an den Elektrolyten sind sehr hoch, da dieser zum einen (elektro)chemisch sehr stabil sein muss, eine niedrige Viskosität sowie ein gutes Lösungsverhalten für den Redoxmediator und verschiedene Additive aufweisen muss und zum anderen keine Ablösung des am Halbleiter adsorbierten Farbstoffs bewirken darf. Wasser und andere protische

Lösungsmittel konnten in wenigen Fällen bei Verwendung von organischen Farbstoffen eingesetzt werden,<sup>[111]</sup> wohingegen die meisten metallorganischen Farbstoffe eine Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen. Aus diesen vielfältigen Ansprüchen heraus haben sich zwei Typen an Lösungsmitteln etabliert. Neben klassischen dipolar-aprotischen organischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen werden in den letzten Jahren vermehrt ionische Flüssigkeiten verwendet.<sup>[112]</sup> Ein Verdampfen des Lösungsmittels wird dabei durch die ionische Struktur unterbunden, was die Langzeitstabilität der Zellen maßgeblich steigert. Allerdings schränkt die oft hohe Viskosität von ionischen Flüssigkeiten die generelle Verwendung ein.<sup>[112]</sup> Aufgrund der verhältnismäßig niedrigen Viskositäten werden oft imidazoliumbasierte ILs eingesetzt, während im Bereich klassischer Lösungsmittel meist organische Carbonate und Nitrile sowie deren Gemische zum Einsatz kommen.<sup>[113]</sup>

Neben flüssigen Elektrolyten finden auch gelierte, polymerisierte oder dispergierte Lösungsmittel Anwendung, wodurch ein Auslaufen oder Verdampfen des Elektrolyten verhindert wird. Der Ladungstransport in solchen quasi-festen Elektrolyten erfolgt hauptsächlich durch Diffusion von Molekülen und nicht durch „Elektronen-*hopping*“ der Ladung.<sup>[114]</sup>

Den Elektrolyten werden oft Additive zugesetzt, denen eine zentrale Rolle bei der Verbesserung der photoelektrochemischen Leistungsfähigkeit der DSSCs zugesprochen wird.<sup>[115]</sup> Die Wirkungsweise der Additive ist bis dato nur auf einem phänomenologischen Niveau verstanden. Es wird davon ausgegangen, dass sie sich auf das Potential des Redoxmediators auswirken,<sup>[116]</sup> zu einer Bandverschiebung der Halbleitermaterialien führen<sup>[117]</sup> und/oder die Aggregation der Farbstoffe beeinflussen.<sup>[118]</sup> Die meisten Additive verfügen über einen stickstoffbasierten Heterozyklus (Schema 2.17), wobei in sehr vielen Fällen 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) verwendet wird.

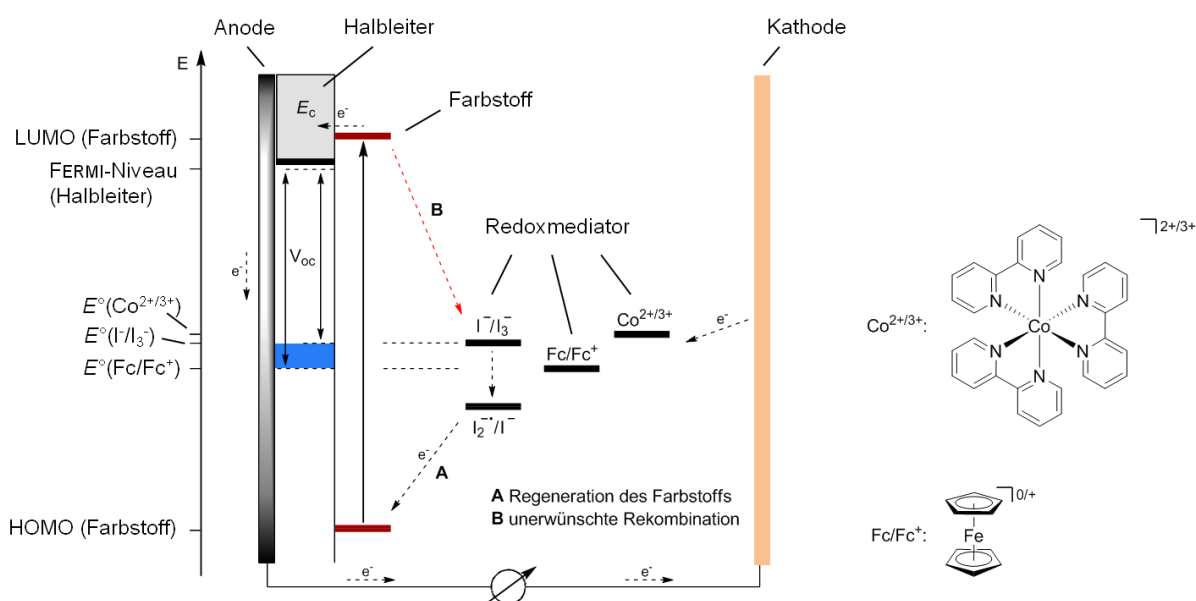


**Schema 2.17:** Das oft genutzte Additiv TBP und Grundbausteine von in DSSCs verwendeten Additiven.<sup>[119]</sup>

### 1.6.5 Redoxmediatoren

Die Voraussetzungen für einen potentiellen Redoxmediator sind sehr vielseitig. Zum einen müssen die Löslichkeit im Elektrolyten und die chemische Stabilität ausreichend hoch sein, um eine hohe Langzeitstabilität zu garantieren und zum anderen wirken sich die physikalischen Eigenschaften maßgeblich auf die resultierenden Parameter der DSSC aus. Die Absorption im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich sollte hierbei gering sein, um der Absorption des

Farbstoffs keine Konkurrenz zu bieten. Der Dampfdruck sollte gering sein, aber die molekulare Masse nicht zu hoch, um die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb des Elektrolyten nicht zu reduzieren. Die energetische Lage und die Art des Redoxprozesses haben ebenfalls einen großen Einfluss auf die Zellparameter der DSSC (Abbildung 2.2). Die energetische Differenz zwischen dem HOMO des Farbstoffs und dem Potential des Redoxmediators sollte ausreichend groß sein, um die Regeneration zu ermöglichen (MARCUS-Theorie<sup>[120]</sup>). Zwar sollte die Regeneration nach der Injektion der angeregten Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters schnell ablaufen (Prozess **A**), aber auf der anderen Seite muss die Rekombination dieser Elektronen mit dem oxidierten Redoxmediator nach Möglichkeit inhibiert werden (Prozess **B**). Da die Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*,  $V_{OC}$ ) proportional zur Effizienz der DSSC ist, sollte diese nach Möglichkeit maximal sein.<sup>[121]</sup> Die Größenordnung der  $V_{OC}$  ist dabei abhängig von der Differenz zwischen der energetischen Lage der FERMI-Kante des Halbleiters und dem Redoxpotential des Lochleiters.<sup>[122]</sup> Da die Parameter des Halbleiters nur marginal modifiziert werden können, kann bei festgelegtem Farbstoff lediglich durch Variation des Redoxpotentials eine signifikante Steigerung der  $V_{OC}$  erzielt werden. Abbildung 2.2 veranschaulicht die energetischen Lagen der einzelnen Bauteile einer DSSC und zeigt zusätzlich den qualitativen Vergleich der energetischen Lage möglicher Redoxmediatoren.



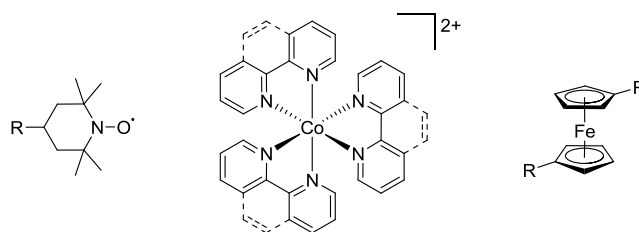
**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der energetischen Lagen einzelner Bauteile einer DSSC und der qualitative Vergleich verschiedener Redoxmediatoren.<sup>[75]</sup>

Heutzutage ist der am häufigsten verwendete Redoxmediator das Iodid/Triiodid-Paar ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ). Mit diesem äußerst günstigen Lochleiter werden bei weitem die meisten DSSCs aufgebaut und trotz einiger Nachteile Effizienzen von über 11% erzielt.<sup>[76a,123]</sup> Nachteilig auf die Langzeitstabilität der Zelle wirken sich die Korrosivität und der Dampfdruck von  $\text{I}_2$  aus.



Zusätzlich kann die Absorption des (abhängig von der Konzentration) gelb bis braunen Redoxpaars zu einer nicht unerheblichen Minderung des Photostroms führen.<sup>[124]</sup> Zusätzlich kann das Potential dieses Lochleiters z. B. durch Variation des Elektrolyten kaum verändert werden.<sup>[125]</sup> Der Erfolg geht maßgeblich auf die langsame Rekombination (Abbildung 2.2, Prozess **B**) zurück, die durch den komplizierten Zwei-Elektronen-Mechanismus erklärt wird.<sup>[126]</sup> Deutlich vorteilhaftere Potentiale werden für ähnliche Systeme wie  $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_3^-$  oder  $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_3^-$  erhalten, die allerdings ebenfalls die Nachteile des  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ -Paares aufweisen.<sup>[127]</sup>

Angeichts dieser Probleme wurde ein Fokus auf die Suche nach alternativen Redoxmediatoren gelegt.<sup>[128]</sup> Die Grundstrukturen einiger prominenter Beispiele sind in Schema 2.18 abgebildet. Hierbei handelt es sich stets um Ein-Elektronen-Redoxsysteme, was zu einer schnelleren Elektronenabgabe/-aufnahme als bei  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  führt.<sup>[129]</sup> Der große Vorteil dieser Systeme liegt in der organischen Peripherie. So kann durch die Einführung elektronenziehender oder -schiebender Substituenten die Elektronendichte und somit das Redoxpotential eingestellt werden.



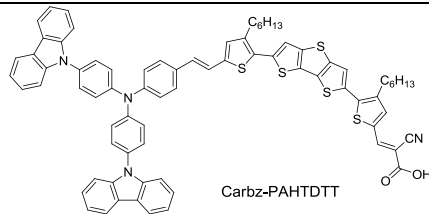
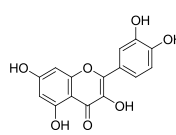
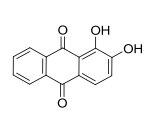
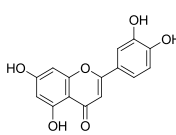
**Schema 2.18:** Alternative Ein-Elektronen-Redoxmediatoren.<sup>[75]</sup>

Als neue Redoxmediatoren wurden neben rein organischen Lochleitern basierend auf dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy-Radikal (TEMPO)<sup>[130]</sup> hauptsächlich Kobalt-Polypyridyl-Komplexe<sup>[131]</sup> untersucht. Auch das Ferrocen/Ferrocenium-Paar ( $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ) galt als aussichtsreiche Alternative, da es im Vergleich zum  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ -Paar ein positiveres Potential aufweist und mögliche Substitutionsreaktionen bereits seit vielen Jahren etabliert sind. Erste Versuche auch ferrocenbasierte Lochleiter einzusetzen schlugen allerdings fehl. Dies wurde auf die im Vergleich zum  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ -Paar ( $k_{\text{ex}} \approx 5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[132]</sup> kinetisch schnellen Elektron-Selbstaustausch-Rate des  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ -Paares ( $k_{\text{ex}} \approx 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[133]</sup> zurückgeführt, wodurch die Rekombination des injizierten Elektrons mit dem Ferrocenium-Ion zu schnell abläuft und aus diesem Grund nur marginale Werte für  $V_{\text{OC}}$  erhalten werden.<sup>[122b,134]</sup> In den letzten Jahren konnte durch Passivierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche die Rekombinationsrate zwischen den in den Halbleiter injizierten Elektronen und dem Ferrocenium-Ion wirksam reduziert werden, was die Anwendbarkeit des  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ -Redoxpaars ermöglicht. Diese Barriere für die an der Grenzfläche ablaufenden Elektronentransfer-Prozesse kann entweder durch die Beschichtung der Halbleiteroberfläche mit

Aluminiumoxid,<sup>[135]</sup> oder durch die kovalente Anbindung von Poly(methylsiloxanen) an TiO<sub>2</sub>-Partikel generiert werden.<sup>[136]</sup>

Ein wirklicher Durchbruch konnte allerdings durch die Nutzung von rein organischen Farbstoffen erzielt werden. Mit dem synthetischen Farbstoff Carbz-PAHTDIT (Tabelle 2.1, links) konnte unter Verwendung des Additivs Chenodeoxycholsäure bereits eine Effizienz von 7.5% erreicht werden.<sup>[72]</sup> Weiterführende Untersuchungen dieses Systems zeigten, dass die Anwesenheit des 4-*tert*-Butylpyridin einen erheblichen Einfluss auf den Wirkungsgrad hat. So wurde bei Abwesenheit dieses Additivs lediglich eine Effizienz von 5.2% erzielt.<sup>[137]</sup>

**Tabelle 2.1:** Parameter der DSSCs mit ferrocenbasierten Elektrolyten (Carbz-PAHTDIT;<sup>[72]</sup> Pflanzenfarbstoffe<sup>[138]</sup>)

Farbstoff	 Carbz-PAHTDIT		
Additiv	Chenodeoxycholsäure		
Redoxmediator	FcH/[FcH]PF <sub>6</sub> (0.1M/0.05M) in MeCN		
Wirkungsgrad	4- <i>tert</i> -Butylpyridin (0.5M)		
	7.5%	 Quercetin	 Alizarin
		 Luteolin	
		-	-
		FcH/[FcH]PF <sub>6</sub> (0.1M/0.05M) in MeCN	FcH/[FcH]PF <sub>6</sub> (0.1M/0.05M) in MeCN
		4- <i>tert</i> -Butylpyridin (0.5M)	4- <i>tert</i> -Butylpyridin (0.5M)
		2.17%	1.79%
			1.37%

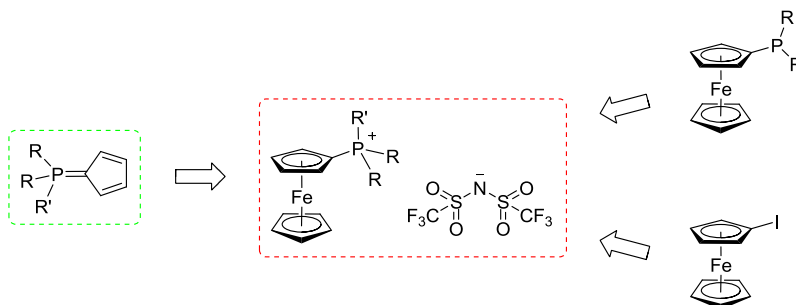
Im Zuge dieser Studie wurden auch substituierte Ferrocene untersucht. Hierbei wurden sowohl elektronenschiebende (FcEt, Fc'Et<sub>2</sub>, Decamethylferrocen) als auch -ziehende Substituenten (FcBr, Fc'Br<sub>2</sub>) eingesetzt. Wie zu erwarten war, sank mit zunehmender Anzahl an Alkylgruppen der Wirkungsgrad der entsprechenden Zellen (FcEt: 4.8%, Fc'Et<sub>2</sub>: 4.2%, Decamethylferrocen: 1.1%), was auf das negativere Redoxpotential und der damit einhergehenden niedrigeren  $V_{OC}$  zurückgeführt werden kann.<sup>[137]</sup> Überraschenderweise wurde für die elektronenziehenden Brom-Substituenten ein ähnliches Ergebnis beobachtet. Hier waren sowohl die Effizienzen, als auch die Leerlaufspannungen niedriger als beim unsubstituierten Ferrocen (FcBr:  $\eta$  = 3.0%,  $V_{OC}$  = 671 mV; Fc'Br<sub>2</sub>:  $\eta$  = 1.2%,  $V_{OC}$  = 599 mV).<sup>[137]</sup> Der Grund hierfür wird in einer langsameren Regenerationsrate für die bromierten Verbindungen gesehen. Hierdurch steigt die Konzentration an oxidiertem Farbstoff, was zu einer vermehrten Rekombination von injizierten Elektronen mit dem oxidierten Farbstoff führt.

DSSCs basierend auf den Pflanzenfarbstoffen Quercetin ( $\eta$  = 2.17%), Alizarin ( $\eta$  = 1.79%) und Luteolin ( $\eta$  = 1.37%) weisen zwar erheblich niedrigere Effizienzen auf, jedoch ist der Aufbau der Zellen äußerst kostengünstig.<sup>[138]</sup> Die Farbstoffe können jeweils durch Extraktion aus den entsprechenden Pflanzen isoliert werden, was eine aufwendige Synthese vermeidet. Zusätzlich wurde auch auf Additive verzichtet, was die Kosten der Zelle ebenfalls niedrig hält. Diese sehr einfachen Aufbauten bieten ein großes Optimierungspotential.

# 2 Aufgabenstellung

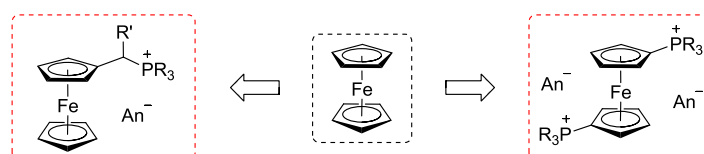
Ziel dieser Arbeit war es kostengünstige Syntheserouten für die Darstellung ferrocen-basierter ionischer Flüssigkeiten zu entwickeln und den Einfluss der jeweiligen ionischen Ankergruppe auf die physikalischen Eigenschaften wie den Schmelzpunkt oder das elektrochemische Potential zu untersuchen.

Das Hauptaugenmerk wurde auf die Synthese von Verbindungen mit dem Ferrocen-Gerüst im Kation gelegt, da für diese eine potentielle Anwendung als Redoxmediatoren in farbstoff-sensibilisierten Solarzellen besteht. Durch die elektronenziehenden Gruppen sollte sich ein im Vergleich zu Ferrocen positiveres Redoxpotential einstellen lassen, was zu einer größeren Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und somit auch zu einem höheren Wirkungsgrad  $\eta$  führen sollte. Hierbei stand die Darstellung von Ferrocenylphosphonium-Verbindungen im Mittelpunkt (Schema 2.19). Diese sollten nicht nur über gängige Methoden wie die Quartärnisierung von Ferrocenylphosphinen oder der kupfervermittelten Kupplung von Phosphinen mit Iodoferrocen, sondern auch basierend auf *P*-Carbo-Cyclopentadienyliden-Phosphoranen dargestellt werden.



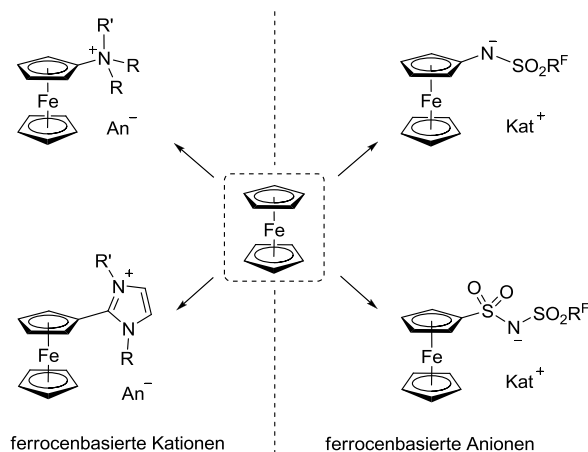
**Schema 2.19:** Struktur motive der neuen ferrocenbasierten ionischen Flüssigkeiten.

Um den Einfluss der Position und Anzahl der Phosphonium-Gruppen auf das Redoxpotential bestimmen zu können sollten zusätzlich sowohl Verbindungen mit einem  $C_1$ -Spacer zwischen der Phosphonium-Ankergruppe und dem Ferrocen-Gerüst als auch dikationische Bisphosphonium-Komplexe dargestellt werden (Schema 2.20).



**Schema 2.20:** Weitere Struktur motive phosphoniumbasierter FcILs.

Darüber hinaus sollten erstmals ferrocenbasierte Ammonium-ILs sowie Imidazolium-ILs mit dem Ferrocen-Gerüst an 2-Position dargestellt und mit den Eigenschaften der Phosphonium-Verbindungen in Bezug gesetzt werden (Schema 2.21). Auch hier lag ein Fokus auf der kostengünstigen Synthese basierend auf kommerziell erhältlichen Edukten. Auf dem Gebiet der ferrocenbasierten Anionen sollten erste synthetische Studien einen generellen Zugang zu dieser bis dato unbekannten Substanzklasse liefern.



**Schema 2.21:** Weitere Zielmotive dieses Kapitels.

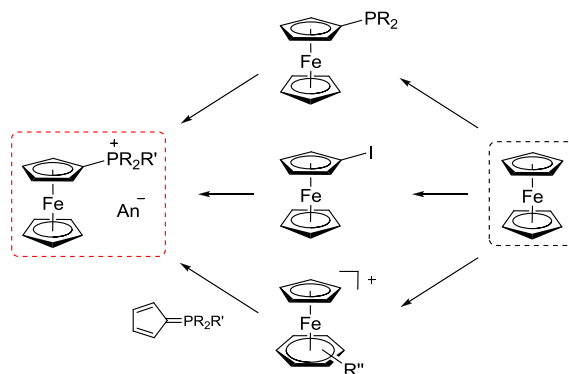
# 3 Ergebnisse und Diskussion

## 3.1 ILs mit ferrocenbasierten Kationen

Zur besseren Strukturierung der auf Ferrocen beruhenden Kationen werden diese in phosphonium-, ammonium- und imidazoliumbasierte Komplexe unterteilt. Die einzelnen Kapitel sind stets so gegliedert, dass die geplanten Syntheserouten, die Ergebnisse und die Charakterisierung getrennt diskutiert werden. Die Cyclovoltammetrie als wichtige Analyse-methode für den Bereich der Elektrochemie wird in einem eigenständigen Kapitel behandelt, um einen Vergleich der Redoxpotentiale aller Verbindungen ziehen zu können.

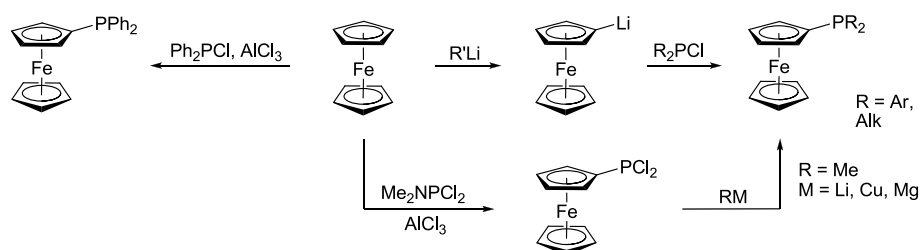
### 3.1.1 Ferrocenbasierte Phosphonium-ILs

Wie bereits beschrieben können Verbindungen der Form  $[\text{FcPR}_2\text{R}]^+$  entweder durch die Alkylierung der Ferrocenylphosphine ( $\text{FcPR}_2$ )<sup>[35a,139]</sup> oder durch eine kupfervermittelte Kupplung eines Phosphins mit Iodoferrocen ( $\text{FcI}$ ) hergestellt werden.<sup>[36]</sup> Diese Routen sollten in der vorliegenden Arbeit auf alkylsubstituierte Phosphine übertragen werden. Zusätzlich sollte ein neuer Zugang über die photolytische Aren-Verdrängung aus gemischten Sandwich-Verbindungen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-Aren})]^+$  mit *P*-Carbo-Cyclopentadienylyden-Phosphoranen etabliert werden. Eine schematische Übersicht der geplanten Syntheserouten ist in Schema 2.22 dargestellt, wobei jeweils von kommerziell erhältlichem Ferrocen ausgegangen und die Zielverbindungen nach Möglichkeit in wenigen Stufen realisiert werden sollten.



**Schema 2.22:** Mögliche Syntheserouten zur Darstellung von ferrocenbasierten Phosphonium-ILs.

Die gängigste Syntheseroute von phosphoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten verläuft über die Alkylierung der entsprechenden Phosphine mit Alkylhalogeniden und anschließendem Anionenaustausch.<sup>[140]</sup> Die generellen Synthesewege zur Darstellung von Ferrocenylphosphinen sind in Schema 2.23 abgebildet. Ausgehend von Ferrocen und einem Dialkylchlorphosphin kann entweder über Lithioferrocen (FcLi) oder über eine FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung das gewünschte Phosphin FcPR<sub>2</sub> erhalten werden. Während die Umsetzung von FcLi bereits mit verschieden substituierten R<sub>2</sub>PCl beschrieben wurde,<sup>[27-30]</sup> wurden über die LEWIS-Säure vermittelte Phosphorylierung bis dato nur die arylsubstituierten Phosphine Fc<sub>x</sub>PPh<sub>3-x</sub> (x = 1-3) dargestellt.<sup>[141]</sup>



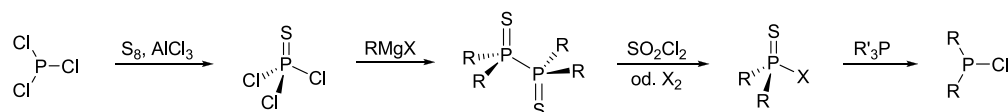
**Schema 2.23:** Unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung von Ferrocenylphosphinen.

Eine alternative Route zur Darstellung von Ferrocenylphosphinen, die allerdings einige Nachteile aufweist, verläuft über die Alkylierung von Dichlorferrocenylphosphin (FcPCl<sub>2</sub>).<sup>[127]</sup> Zum einen konnten trotz mehrfacher Optimierung der Synthese bisher nur geringe Ausbeuten von maximal 12% erzielt werden<sup>[142]</sup> und zum anderen stellt die Methylierung auf Grund der starken  $\sigma$ -Donorfähigkeit von FcPMe<sub>2</sub> ein Hauptproblem dar. Unabhängig vom eingesetzten Methylierungsreagenz wurden stets Metallkomplexe des gewünschten Phosphins erhalten. Dies stellt einen großen Nachteil für die geplante Anwendung der entsprechenden ferrocenbasierten Phosphonium-ILs im elektrochemischen Bereich dar, da metallhaltige Verunreinigungen zu ungewollten Nebenreaktionen führen können. Ein Vorteil dieser Route liegt in der stufenweisen Alkylierung und damit in der Synthese asymmetrisch substituierter Phosphonium-Verbindungen der Form [FcPRR'R'']<sup>+</sup>, was zu einem niedrigeren Schmelzpunkt der entsprechenden IL führen sollte.

## Synthese von Dialkylchlorphosphinen

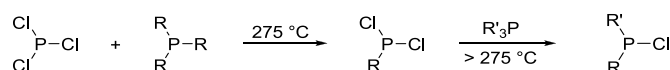
Um einen generellen Zugang zu ferrocenbasierten Phosphonium-ILs zu etablieren wurde in ersten Untersuchungen die Reaktivität von n-Dialkylchlorphosphinen untersucht. Während sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen durch die Reaktion von PCl<sub>3</sub> mit GRIGNARD-Reagenzien<sup>[143]</sup>

oder Organolithium-Verbindungen<sup>[144]</sup> zu  $R_2PCl$  umgesetzt werden können, kommt es bei linearen Alkylgruppen neben der Substitution des dritten Chlorido-Substituenten auch zu weiteren Nebenreaktionen. Die alternative vierstufige Syntheseroute für die Darstellung von linear substituierten Dialkylchlorphosphinen ist in Schema 2.24 abgebildet.<sup>[145]</sup> Hierbei wird im ersten Schritt  $PCl_3$  mit elementarem Schwefel oxidiert und das erhaltene Thiophosphoryltrichlorid durch Reaktion mit einem GRIGNARD-Reagenz unter P–P-Bindungsknüpfung zum Tetraalkyldiphosphindisulfid umgesetzt. Die Spaltung der P–P-Bindung erfolgt radikalisch durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid oder Halogeniden. Durch Desulfurierung mit einem tertiären Phosphin kann das gewünschte  $R_2PCl$  freigesetzt werden.



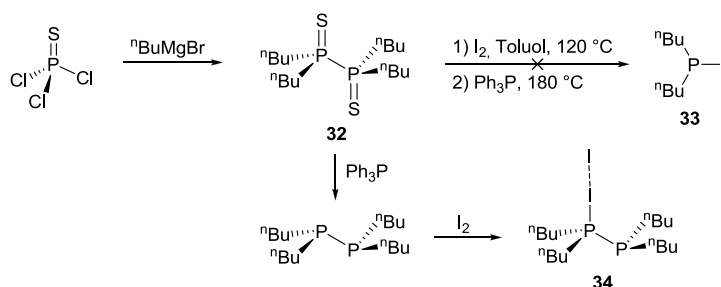
**Schema 2.24:** Syntheseroute zur Darstellung von linear substituierten Dialkylchlorphosphinen.<sup>[145]</sup>

Eine weniger aufwendige, alternative Syntheseroute liegt in der Kommutierung von  $PCl_3$  mit tertiären Phosphinen (Schema 2.25), wobei kostengünstige Edukte eingesetzt werden können.<sup>[146]</sup> Ein großer Nachteil ist allerdings der energetisch sehr aufwendige Reaktionsverlauf, der zusätzlich nur unter einem großen Überschuss an  $PCl_3$  zum gewünschten Produkt führt, wodurch eine destillative Aufreinigung notwendig wird. Zusätzlich verläuft die Synthese der Dialkylchlorphosphine nur stufenweise durch Übertragung je eines Restes.<sup>[146]</sup>



**Schema 2.25:** Kommutierung zweier Phosphine zur Darstellung von Dialkylchlorphosphinen.<sup>[146]</sup>

Im Zuge dieser Arbeit wurde zur Darstellung von  ${}^nBu_2PX$  ( $X = I, Cl$ ) die etablierte Route über die Alkylierung von Thiophosphoryltrichlorid verwendet. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes von  ${}^nBu_2PI$  **33** ( $T_m = 49-51\text{ °C}$ )<sup>[146]</sup> im Vergleich zu  ${}^nBu_2PCl$  und der damit besseren Handhabung als Feststoff, sollte **33** als Edukt für die Synthese von  $FcP{}^nBu_2$  verwendet werden. Die Syntheseroute zur Darstellung von **33** ist in Schema 2.26 abgebildet und sollte über eine Eintopfsynthese ausgehend von Tetrabutylldiphosphindisulfid<sup>[145c]</sup> **32** realisiert werden.



**Schema 2.26:** Synthese von  ${}^nBu_2PI$  und mögliche Nebenreaktion zur Darstellung von **34**.

Nach erfolgter Umsetzung konnte **33** allerdings nur in 59%iger Reinheit ( $\delta_p$  ( $C_6D_6$ ) = 52.5 ppm; Lit.:  $\delta_p$  = 57.3 ppm<sup>[146]</sup>) isoliert und durch Sublimation **34** als gelbe Einkristalle erhalten werden.

Verbindungen der Form  $R_3PX_2$  sind bereits seit längerem literaturbekannt und können durch die Umsetzung der elementaren Halogene mit Phosphinen gebildet werden.<sup>[147]</sup> Im Festkörper können solche Addukte verschiedene Strukturen annehmen. Während eine trigonal bipyramidale Koordination nur für die kleineren Halogene Fluor,<sup>[148]</sup> Chlor<sup>[149]</sup> und teilweise auch für Brom<sup>[150]</sup> beobachtet wird, werden für Iod abhängig von den Resten R entweder ionische Iodophosphonium-Verbindungen<sup>[151]</sup>  $[R_3PI]I_x$  ( $x = 1, 3, 5$ ) oder neutrale Donor-Akzeptor-Komplexe<sup>[152]</sup> mit linear koordiniertem  $I_2$  beobachtet. Bei analogen Reaktionen mit Tetraalkyl- oder Tetraaryldiphosphinen wurde hingegen unter P–P-Bindungsspaltung stets die Bildung der entsprechenden Dialkylidodophosphine ( $R_2PI$ ) beschrieben.<sup>[153]</sup>

Die Bildung von **34** verläuft vermutlich über eine zweistufige Reaktion. Im ersten Schritt wird **32** mit  $Ph_3P$  unter der Bildung von  ${}^nBu_2P-P^{}^nBu_2$  und  $Ph_3PS$  reduziert. Das *in situ* generierte Diphosphin wird anschließend durch elementares Iod an einem Phosphoratom oxidiert. Eine vergleichbare Desulfurierung konnte bei der Umsetzung von Tetraethyldiphosphindisulfid mit  $Ph_3P$  bei 130 °C nachgewiesen werden. Das erhaltene Produkt stimmt mit den Literaturwerten für  $Et_2P-PEt_2$  überein.<sup>[154]</sup>

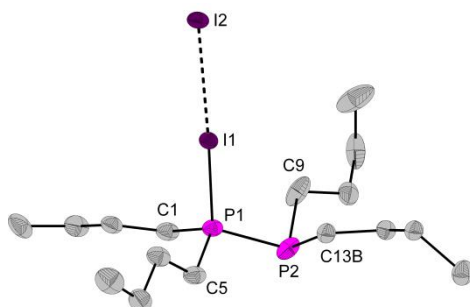
Interessanterweise lieferte eine  ${}^{31}P$ -NMR-spektroskopische Untersuchung von **34** ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_p$  ( $C_6D_6$ ) = 78.3 ppm. Aufgrund der unterschiedlichen Phosphoratome und deren Kopplung untereinander werden zwei Dubletts erwartet, wie es in den Verbindungen  $[Me_2P-PMe_3]Cl$ <sup>[155]</sup> ( $\delta_p$  = -66, 20 ( ${}^1J_{PP}$  = 249 Hz) ppm) und  $Me_2P-P(S)Me_2$ <sup>[156]</sup> ( $\delta_p$  = -55.3, 38.6 ( ${}^1J_{PP}$  = 220 Hz) ppm) beobachtet wird. Eventuell erfolgt in Lösung die beschriebene Spaltung der P–P-Bindung unter Bildung von  ${}^nBu_2PI$  **33**. Dies würde zwar das Auftreten eines Singuletts erklären, allerdings nicht den großen Unterschied von 21 ppm im Vergleich zur in der Literatur beschriebenen chemischen Verschiebung von 57.3 ppm.<sup>[146]</sup> Die thermischen Eigenschaften von **34** geben ebenfalls einen Hinweis darauf, dass **34** zu  ${}^nBu_2PI$  **33** umgesetzt werden kann. Eine optische Schmelzpunktbestimmung der Kristalle (Heizrate: 5°/min) ergab einen Wert zwischen 57 und 61 °C, was geringfügig höher ist, als der für  ${}^nBu_2PI$  **33** angegebene Wert von 49-51 °C.<sup>[146]</sup> Nach tempern für 30 min bei 120 °C wurde ein Schmelzpunkt von 48-50 °C erhalten, was auf eine thermisch induzierte Spaltung der P–P-Bindung schließen lässt. Gegenläufig ist allerdings, dass die RAMAN-Spektren der unbehandelten Kristalle und der getemperten Probe fast identische Banden aufweisen. So weisen beide Spektren starke Banden bei 202  $cm^{-1}$  und 371  $cm^{-1}$  auf. Im Vergleich mit theoretischen Rechnungen



(Dichtefunktionaltheorie) kann davon ausgegangen werden, dass die Bande bei  $202\text{ cm}^{-1}$  der I–I-Streckschwingung und die Bande bei  $371\text{ cm}^{-1}$  der P–P-Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Um einen Einblick in die Reaktivitätsunterschiede von  $^n\text{Bu}_2\text{PI}$  **33** und **34** zu erhalten, sollten in zukünftigen Untersuchungen diese beiden Verbindungen selektiv dargestellt werden. **33** könnte über die literaturbekannte Substitutionsreaktion von Chlorid durch Iodid bei der Umsetzung von  $^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  mit Trimethylsilyliodid erhalten werden.<sup>[157]</sup> Eine mögliche Synthese von **34** liegt in der Umsetzung von  $^n\text{Bu}_2\text{P}^-\text{P}^+\text{Bu}_2$ <sup>[153b]</sup> mit elementarem Iod im Verhältnis 1:1. Um eine P–P-Bindungsspaltung zu unterbinden, sollte die Reaktion in Substanz durchgeführt werden.

**34** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

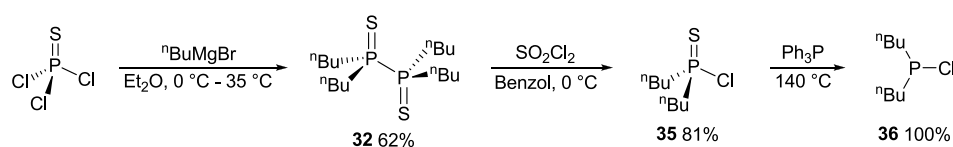


**Abbildung 2.3:** Molekülstruktur von **34**. Die fehlgeordnete  $^n$ Butyl-Gruppe an P2 ist aus Übersichtsgründen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–I2 3.336(4), P1–P2 2.180(2), P1–C1 1.818(5), P1–C5 1.816(4), P2–C9 1.870(5), P2–C13B 1.855(5), P1–I1 2.449(1), P1–I1–I2 177.17(3), C1–P1–I1 107.02(14), C5–P1–I1 111.84(14), P2–P1–I1 113.07(5), C1–P1–C5 108.84(20), C1–P1–P2 107.91(15), C5–P1–P2 108.03(15), C9–P2–P1 97.75(15), C13B–P2–P1 98.46(12), C9–P2–C13B 103.52(19).

Die P–C-Bindungsabstände sind für beide Phosphoratome unterschiedlich lang, was bei ähnlichen Verbindungen mit einem P(III)- und einem P(V)-Atom ebenfalls beobachtet wurde. So sind die P(1)–C-Bindungsabstände mit 1.818(5) bzw. 1.816(4) Å vergleichbar mit Verbindungen der Form  $[\text{R}_3\text{P}^-\text{PR}_3]\text{X}_2$ <sup>[158]</sup> oder  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ ,<sup>[159]</sup> wohingegen die P(2)–C-Bindungsabstände mit 1.870(5) bzw. 1.855(5) Å eher im Bereich von alkylsubstituierten Diphosphinen  $\text{R}_2\text{P}^-\text{PR}_2$  liegen.<sup>[160]</sup> Die P–P-Bindung liegt mit 2.180(2) Å im Bereich ähnlicher Verbindungen mit Phosphoratomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen wie  $[\text{Me}_2\text{P}^-\text{PMe}_3]\text{Cl}$ <sup>[155]</sup> (2.177(6) Å) oder  $\text{Me}_2\text{P}^-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ <sup>[156]</sup> (2.202(6) Å). Die P(1)–I(1)-Bindung weist einen Abstand von 2.449(1) Å auf und ist damit unwesentlich kürzer als die für arylsubstituierte  $\text{R}_3\text{PI}_2$  gefundenen Werte.<sup>[152]</sup> Durch die verkürzte P(1)–I(1)-Bindung weist die I(1)–I(2)-Bindung mit 3.336(4) Å einen größeren Abstand auf. Der I(1)–I(2)-Abstand ist jedoch signifikant kürzer als die Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien,<sup>[161]</sup> wodurch von einer I–I-Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Der Vergleich mit elementarem Iod (2.67 Å) zeigt eine starke Verlängerung des I–I-Abstandes.<sup>[162]</sup> Die Atome P(1), I(1) und I(2) sind nahezu linear angeordnet und weisen einen Winkel von

177.17(3)° auf. Diese Anordnung wurde auch bei vergleichbaren Diiodophosphoranen  $R_3PI_2$  beobachtet.<sup>[152]</sup>

Da  $^nBu_2PI$  **33** nicht als Reinstoff isoliert werden konnte, wurde das Chlorido-Derivat **36** über die Spaltung der P–P-Bindung von **32** mit Sulfurylchlorid und anschließender thermisch induzierter Desulfurierung mit  $Ph_3P$  dargestellt (Schema 2.27). Durch eine leicht modifizierte Vorschrift bei der Synthese von **32** konnte die Ausbeute von 53% auf 62% gesteigert werden.<sup>[145c]</sup> Die Umsetzung von **32** mit Sulfurylchlorid in Benzol bei 0 °C und die anschließende destillative Aufreinigung (145 °C, 1 mbar) lieferte Dibutylthiophosphinylchlorid **35** in einer Ausbeute von 81%.<sup>[163]</sup> Die Desulfurierung erfolgte durch Umsetzung von **35** mit  $Ph_3P$  bei 140 °C und lieferte das gewünschte Produkt nach Destillation in quantitativer Ausbeute.



**Schema 2.27:** Darstellung von  $^nBu_2P(=S)Cl$  **36**.

Aufgrund der dreistufigen Synthese von **36** basierend auf  $Cl_3P(=S)Cl$  und einer daraus resultierenden Gesamtausbeute von 50% wurde eine einstufige Synthese ausgehend von  $PCl_3$  untersucht. Hierbei wurde die Reaktivität unterschiedlicher Organometallverbindungen wie  $^nBuMgBr$ ,  $^nBuZnCl$ ,  $^nBu_2Zn$  und  $^nBuLi$  gegenüber  $PCl_3$  unter verschiedenen Bedingungen getestet (Tabelle 2.2).

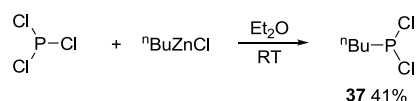
Die Reaktionen mit dem Grignard-Reagenz in  $Et_2O$  verliefen bei 0 °C und -78 °C unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten jeweils unselektiv (Eintrag 1-3). Es wurde stets ein Gemisch aus  $PCl_3$ ,  $^nBuP(=S)Cl_2$  **37** und  $^nBu_2P(=S)Cl$  **36** sowie weiteren Nebenprodukten erhalten. Da auch bei der 1:1-Umsetzung (Eintrag 2) die selektive Bildung von **37** nicht beobachtet werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass das Grignard-Reagenz für die selektive Alkylierung eine zu hohe Reaktivität aufweist.

**Tabelle 2.2:** Bedingungen für die Umsetzungen von Organometallverbindungen mit  $PCl_3$ .

Eintrag	eq $PCl_3$	eq $^nBuM$	LM	Temperatur
1	1.5	2.0 $^nBuMgBr$	$Et_2O$	0 °C
2	1.0	1.0 $^nBuMgBr$	$Et_2O$	-78 °C
3	1.0	2.0 $^nBuMgBr$	$Et_2O$	-78 °C
4	1.0	1.0 $^nBu_2Zn$	$Et_2O$	RT
5	5.0	2.0 $^nBuZnCl$	$Et_2O$	50 °C
6	1.0	1.0 $^nBuZnCl$	$Et_2O$	RT
7	1.0	1.7 $^nBuZnCl$	$Et_2O$	RT
8	1.0	2.0 $^nBuLi$	Pentan	-78 °C

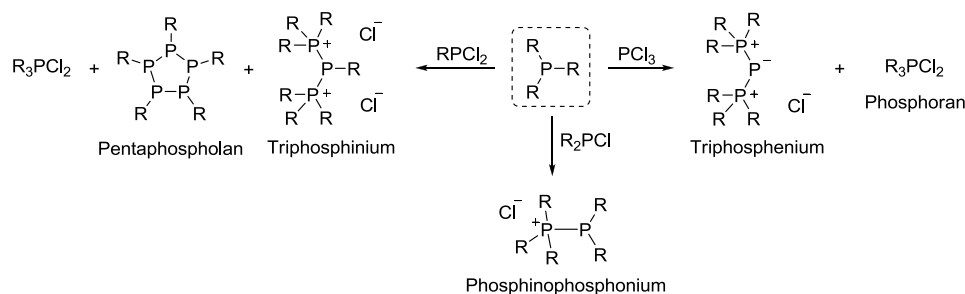
Aus diesem Grund wurde die Reaktivität der weniger nukleophilen Zinkorganylverbindungen  $^nBuZnCl$  und  $^nBu_2Zn$ , die aus dem entsprechenden GRIGNARD-Reagenz *in situ*

dargestellt wurden, evaluiert. Bei der 1:1-Umsetzung von  ${}^n\text{Bu}_2\text{Zn}$  mit  $\text{PCl}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur (Eintrag 4) wurde ein Gemisch aus  $\text{PCl}_3$ , **37**, **36** (21:66:13) sowie geringfügige Mengen eines unbekannten Nebenproduktes erhalten. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage ergab keine selektive Bildung eines Produktes. Die Reaktion von zwei Äquivalenten  ${}^n\text{BuZnCl}$  mit fünf Äquivalenten  $\text{PCl}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei 50 °C (Eintrag 5) ergab ein ähnliches Gemisch, wobei hauptsächlich die Bildung von  ${}^n\text{BuPCl}_2$  **37** beobachtet werden konnte. Die Zugabe von  $\text{Li}[\text{CuIBr}]$  in wenig THF steigerte zwar den Umsatz an  $\text{PCl}_3$ , führte jedoch größtenteils zur Bildung von **37**. Es wurde davon ausgegangen, dass die eingesetzten Zinkorganylverbindungen nur eine hinreichende Reaktivität zur Übertragung eines Alkylrestes besitzen, weswegen die selektive Bildung von **37** untersucht wurde. Bei der 1:1-Umsetzung von  ${}^n\text{BuZnCl}$  mit  $\text{PCl}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  (Eintrag 6) wurde ein Gemisch aus  $\text{PCl}_3$  und  ${}^n\text{BuPCl}_2$  **37** in einem 1:1-Verhältnis erhalten. Eine Umsatzsteigerung durch Erhöhen der Reaktionstemperatur und -zeit konnte allerdings nicht erzielt werden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und Verwendung von 1.7 Äquivalenten  ${}^n\text{BuZnCl}$  (Eintrag 7) konnte schließlich die Bildung von **37** auf 76% erhöht werden. Durch Destillation des Produktgemisches bei 57 °C (27 mbar) konnte **37** in einer Ausbeute von 41% erhalten werden (Schema 2.28).



**Schema 2.28:** Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **37**.

Trotz der erhöhten Reaktivität von  ${}^n\text{BuLi}$  im Vergleich zu den Magnesium- oder Zinkorganylverbindungen wurde das Lithiumorganyl aufgrund seiner guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln als Alkylierungsreagenz verwendet. Durch eine langsame Reaktionsführung sollte die Bildung von  ${}^n\text{Bu}_3\text{P}$  und diverse Folgereaktionen unterbunden werden. Neben der Entstehung von  ${}^n\text{BuPCl}_2$ ,  ${}^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  und  ${}^n\text{Bu}_3\text{P}$  sind hierbei auch Reaktionen dieser Phosphine miteinander oder mit  $\text{PCl}_3$  denkbar (Schema 2.29).

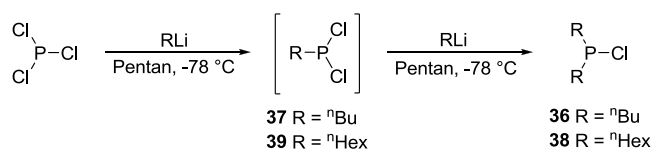


**Schema 2.29:** Denkbare Nebenreaktionen bei der Alkylierung von  $\text{PCl}_3$  am Beispiel von  $\text{R}_3\text{P}$ .

Es ist bekannt, dass alkylsubstituierte Phosphine mit  $\text{R}_2\text{PCl}$  zu Phosphinophosphonium-Verbindungen umgesetzt werden können.<sup>[164]</sup> Neben diesen Donor-Akzeptor-Strukturen können

bei den Reaktionen mit  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{RPCl}_2$  Redoxreaktionen beobachtet werden. Während bei der Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  Triphosphenium-Verbindungen und Phosphorane entstehen, werden bei der Reaktion mit  $\text{RPCl}_2$  neben Phosphoranen und dikationischen Triphosphinium-Kationen auch zyklische Pentaphospholane gebildet.<sup>[155,165]</sup>

Der Reaktionsfortschritt der Umsetzung von  $\text{PCl}_3$  mit  $^n\text{BuLi}$  wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurde bei schneller Zugabe von einem Äquivalent  $^n\text{BuLi}$  zu einer auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung aus  $\text{PCl}_3$  in Pentan bereits nach einer Stunde neben nicht umgesetztem  $\text{PCl}_3$  (61%) und  $^n\text{BuPCl}_2$  (9%) auch die Bildung von  $^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  (16%) und  $^n\text{Bu}_3\text{P}$  (14%) beobachtet. Wird dieses Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für einen Tag gelagert, so kann ein vollständiger Umsatz von  $\text{PCl}_3$  nachgewiesen werden. Neben den Signalen der bereits gebildeten Phosphine konnten allerdings auch zwei weitere Signale ( $\delta_{\text{P}} = -19.0$  (br),  $34.5$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 452.2\text{ Hz}$ ) ppm) identifiziert werden. Die große Kopplungskonstante deutet hierbei auf die Bildung einer P–P-Bindung hin, was eine kinetische Hemmung der oben angesprochenen Nebenreaktionen vermuten lässt. Diese unerwünschten Nebenreaktionen konnten bei tiefen Temperaturen unterbunden werden. Hierbei ist zwingend erforderlich, dass die Reihenfolge und Geschwindigkeit der Zugabe sowie das Temperaturprofil eingehalten werden.



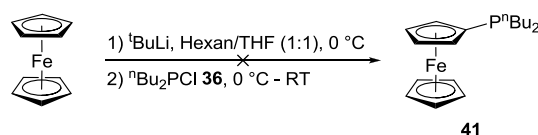
**Schema 2.30:** Einstufige Synthese der Dialkylchlorphosphine **36** und **38**.

Durch die schrittweise Zugabe der beiden Äquivalente  $^n\text{BuLi}$  konnte  $^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  **36** in einer einstufigen Synthese über die *in situ* Generierung von  $^n\text{BuPCl}_2$  **37** erhalten werden (Schema 2.30). Nach destillativer Reinigung wurde neben **36** (37%) auch **37** (12%) isoliert. Dieses Verfahren ließ sich auch auf das hexylsubstituierte Phosphin  $^n\text{Hex}_2\text{PCl}$  **38** übertragen. Nach destillativer Trennung konnten neben **38** (56%) auch  $^n\text{HexPCl}_2$  **39** (1%) und  $^n\text{Hex}_3\text{P}$  **40** (12%) erhalten werden.

## Synthese von Ferrocenylphosphinen

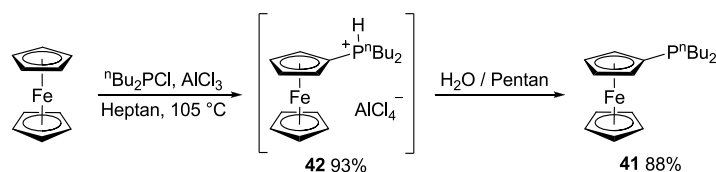
Erste Untersuchungen der Reaktivität von **36** gegenüber *in situ* generiertem  $\text{FcLi}$  zeigten eine unselektive Reaktion. Bei der in Schema 2.31 gezeigten Umsetzung wurden neben **36** (13%) und dem gewünschten Produkt **41** (48%) dreizehn weitere Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert. Durch Quartärnisierung mit  $^n\text{BuBr}$  und Analyse mittels ESI-Massenspektrometrie sowie

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass ein nicht unerheblicher Anteil (ca. 20%) an disubstituiertem Phosphin entstand.



**Schema 2.31:** Versuch der Synthese von **41** über  $\text{FcLi}$ .

Als alternative Syntheseroute wurde die von SOLLOTT *et al.* beschriebene FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung auf ihre Übertragbarkeit auf alkylsubstituierte  $\text{R}_2\text{PCl}$  untersucht.<sup>[25a,26]</sup> Als Syntheseprotokoll wurde eine modifizierte Vorschrift verwendet.<sup>[141]</sup> Das als Zwischenprodukt erhaltene protonierte Phosphin **42** wurde mit entgastem Wasser deprotoniert. Das Produkt konnte anschließend mit Pentan extrahiert werden, wobei **41** in einer Ausbeute von 88% als rotes viskoses Öl erhalten wurde (Schema 2.32). Das protonierte Phosphin **42** ( $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 13.1 (dm,  $^1J_{\text{PH}}$  = 489.4 Hz) ppm) kann vor der Deprotonierung mit Wasser isoliert und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch analysiert werden.

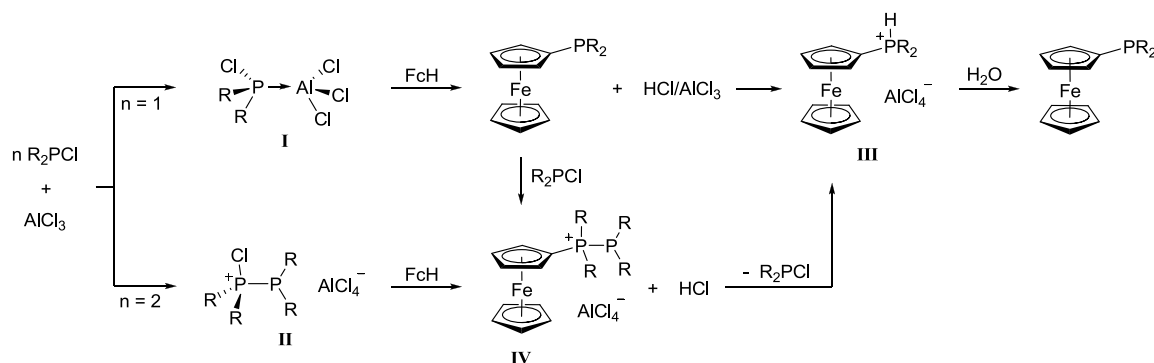


**Schema 2.32:** FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung zur Darstellung von **42** und **41**.

In Schema 2.33 ist der postulierte Mechanismus für die FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung von Ferrocen abgebildet. Im ersten Schritt reagiert die LEWIS-Säure  $\text{AlCl}_3$  mit dem Dialkylchlorphosphin  $\text{R}_2\text{PCl}$ , wobei je nach Stöchiometrie verschiedene Produkte gebildet werden. Bei einer 1:1-Umsetzung wird das Säure-Base-Addukt  $\text{R}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{AlCl}_3$ <sup>[164b,166]</sup> **I** und bei einem Überschuss an  $\text{R}_2\text{PCl}$  die Phosphinophosphonium-Verbindung  $[\text{R}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PR}_2]\text{AlCl}_4$ <sup>[158,167]</sup> **II** gebildet. Durch diese Reaktionen wird die Elektrophilie der entsprechenden Phosphoratome erhöht, was einen nukleophilen Angriff von Ferrocen ermöglicht. Bei der Reaktion mit **I** wird hierbei das gewünschte Phosphin gebildet, das entweder mit dem freiwerdenden  $\text{HCl}$  unter Protonierung zum Zwischenprodukt  $[\text{FcP}(\text{H})\text{R}_2]\text{AlCl}_4$  **III** oder mit überschüssigem  $\text{R}_2\text{PCl}$  zum Phosphinophosphonium-Komplex  $[\text{FcR}_2\text{P}-\text{PR}_2]\text{AlCl}_4$  **IV** reagiert. **IV** wird auch bei der Reaktion von **II** mit Ferrocen gebildet und kann mit dem *in situ* generierten  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$  unter Abspaltung von  $\text{R}_2\text{PCl}$  ebenfalls zu **III** umgesetzt werden.

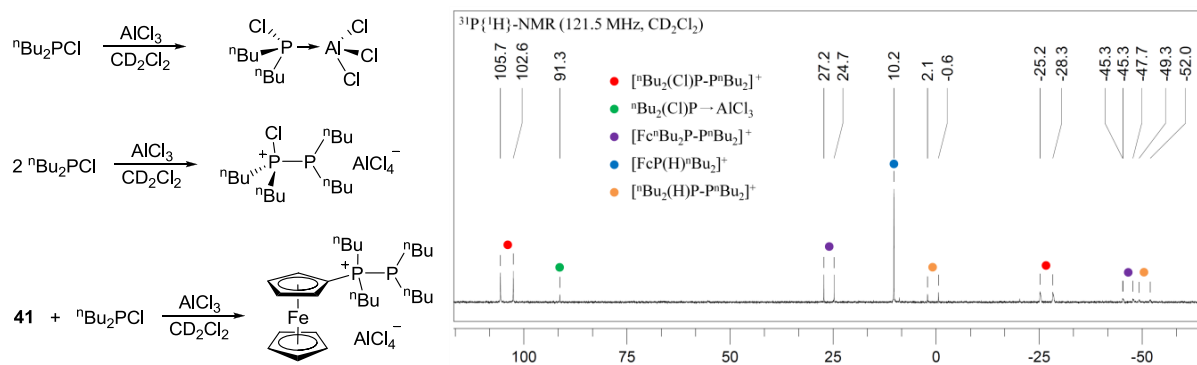
Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Heptan konnte das während der Reaktion gebildete  $\text{HCl}$  als gasförmiges Nebenprodukt nachgewiesen werden. Das protonierte Phosphin **III** kann nach Entfernen der unpolaren Verunreinigungen – nicht umgesetztes  $\text{R}_2\text{PCl}$  und Ferrocen kann

durch Waschen mit Pentan extrahiert werden – mit entgastem Wasser deprotoniert und das gewünschte Phosphin in hoher Reinheit freigesetzt werden.



**Schema 2.33:** Vermuteter Reaktionsmechanismus der FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung.

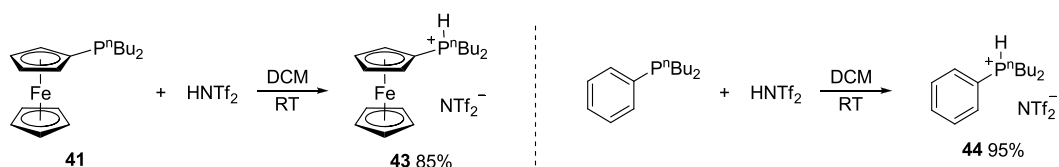
Die einzelnen Teilreaktionen konnten auch durch die in Schema 2.34 abgebildeten separaten Umsetzungen nachvollzogen werden. Bei der Reaktion von einem Äquivalent  $n\text{Bu}_2\text{PCl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  konnte das entsprechende Säure-Base-Addukt bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{p}} = 91.8$  ppm detektiert werden. Werden die Edukte in einem 2:1-Verhältnis zur Reaktion gebracht, kann das entsprechende Phosphinophosphonium-Kation durch zwei Dubletts ( $^1J_{\text{pp}} = 377.2$  Hz) bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{p}} = -25.9$  bzw.  $105.5$  ppm identifiziert werden. Bei der Reaktion von  $\text{FcP}^n\text{Bu}_2$  **41** mit  $n\text{Bu}_2\text{PCl}$  unter Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  kann die selektive Bildung der Phosphinophosphonium-Verbindung  $[\text{Fc}^n\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}^n\text{Bu}_2]^+$  durch die Entstehung zweier Dubletts ( $^1J_{\text{pp}} = 299.9$  Hz) bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{p}} = -45.3$  bzw.  $27.7$  ppm nachgewiesen werden. Aufgrund der größeren Donorfähigkeit von **41** im Vergleich zu **36** wird hierbei ausschließlich  $[\text{Fc}^n\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}^n\text{Bu}_2]^+$  und nicht das denkbare Kation  $[\text{P}^n\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{P}^n\text{Bu}_2]^+$  gebildet.<sup>[168]</sup> Bei der Umsetzung von Ferrocen, **36** und  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Schema 2.34, rechts) konnten alle oben beschriebenen Verbindungen identifiziert werden, was den postulierten Mechanismus stützt.



**Schema 2.34:** Durchgeführte Reaktionen zur Aufklärung des Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung (links);  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{FcH}$ , **36** und  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (rechts).

Zusätzlich zu den identifizierten Verbindungen wurde ein weiteres Phosphino-phosphonium-Kation detektiert. Durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen ( $\delta_P$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 2.4 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 440.2$  Hz,  $^1J_{\text{PP}} = 317.0$  Hz); -49.2 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 317.0$  Hz) ppm) konnte dieses als  $[\text{P}^n\text{Bu}_2(\text{H})\text{P}-\text{P}^n\text{Bu}_2]^+$  identifiziert werden. Die Entstehung dieser Verbindung ist nicht zweifelsfrei bewiesen, allerdings wird sie auch beim Altern einer DCM-Lösung von  $[\text{P}^n\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{P}^n\text{Bu}_2]^+$  beobachtet. Da bei Verwendung von Hexan oder Heptan keine Bildung dieser Verbindung detektiert wird, wird davon ausgegangen, dass unter den gegebenen Bedingungen eine Reaktion mit DCM abläuft.

Da als Zwischenprodukt das protonierte Phosphin erhalten wird, stellt die Acidität dieser Verbindung eine wichtige Kenngröße auf der Suche nach einer passenden Base zur Freisetzung des gewünschten Ferrocenylphosphins dar. Um den Einfluss von unterschiedlich aciden Chloroaluminat-Anionen zu vermeiden, wurde für die Ermittlung der Acidität von **41** das Phosphin mit  $\text{HNTf}_2$  protoniert, wobei  $[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{NTf}_2$  **43** in einer Ausbeute von 85% erhalten wurde. Als Referenzverbindung wurde  $[\text{PhP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{NTf}_2$  **44** ( $\text{pK}_{\text{BH}^+}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.7(3)^{[169]}$ ) eingesetzt, das durch die Protonierung von Phenyldibutylphosphin<sup>[170]</sup> mit  $\text{HNTf}_2$  in einer nahezu quantitativen Reaktion dargestellt werden konnte (Schema 2.35). Zur Bestimmung der Acidität von **43** wurde die Methode der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Titration<sup>[171]</sup> eingesetzt und ein Wert von  $\text{pK}_{\text{BH}^+}(\text{43}) = 7.5(1)$  ermittelt.<sup>10</sup> Die geringere Acidität von **43** im Vergleich zu **44** kann auf den Ferrocen-Substituenten zurückgeführt werden, der einen stärkeren Elektronendonator als der Phenylrest darstellt.



Schema 2.35: Protonierung von **41** (links) und  $\text{PhP}^n\text{Bu}_2$  (rechts) mit  $\text{HNTf}_2$ .

Zusätzlich zu  $^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  ließ sich die FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung auch auf andere Dialkylchlorphosphine übertragen, wobei sich die erhaltenen Ausbeuten stark unterscheiden (Tabelle 2.3). Die im Vergleich zum butylsubstituierten Ferrocenylphosphin **41** geringere Ausbeute für  $\text{FcPMe}_2$  **45** kann auf die größere Nukleophilie dieses Phosphins zurückgeführt werden. Hinweise hierfür konnten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch erhalten werden, wobei für **45** im Vergleich zu den anderen Ferrocenylphosphinen eine starke Hochfeldverschiebung von ca. 21 ppm ermittelt werden konnte. Hierdurch ist die Deprotonierung des *in situ* generierten

<sup>10</sup> Die Acidität von **43** wurde über folgende Gleichung bestimmt:  $\text{pK}_{\text{BH}^+}(\text{43}) = \text{pK}_{\text{BH}^+}(\text{44}) + \lg K$ . K ist hierbei die Gleichgewichtskonstante der nach der Umsetzung von **44** mit **41** im Gleichgewicht vorliegenden Stoffmengen und kann über das Massenwirkungsgesetz errechnet werden.

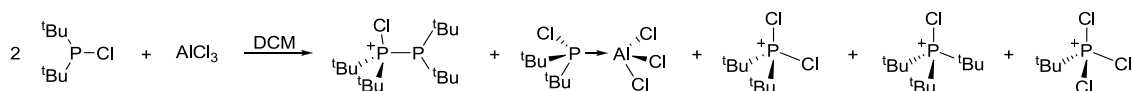
$[\text{FcP}(\text{H})\text{Me}_2]^+$  mit entgastem Wasser nicht zielführend. Erst durch Zugabe von einem geringen Überschuss an Natriumhydroxid (ca. 1.3 eq) konnte das gewünschte Produkt nach Extraktion mit Pentan erhalten werden. Allerdings stellt die erzielte Ausbeute von 48% eine deutliche Steigerung gegenüber der *via* Deprotonierung von Ferrocen erreichten Ausbeute von 23% dar.<sup>[27]</sup> Zusätzlich weist das erhaltene Produkt eine deutlich höhere Reinheit auf, was mittels NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte.

**Tabelle 2.3:** Ausbeute und chemische Verschiebung für  $\text{FcPR}_2$

$\text{FcPR}_2$	Ausbeute / %	$\delta_p$ / ppm
$\text{FcPMe}_2$ <b>45</b>	48	-57.0 <sup>a</sup>
$\text{FcP}^n\text{Bu}_2$ <b>41</b>	88	-36.2 <sup>a</sup>
$\text{FcP}^n\text{Hex}_2$ <b>46</b>	67	-35.5 <sup>a</sup>
$\text{FcP}^t\text{Bu}_2$ <b>47</b>	13	-38.2 <sup>b</sup>
$\text{FcPPh}_2$ <b>48</b>	72	-17.3 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; <sup>b</sup> in  $\text{CDCl}_3$ .

Im Fall von  $\text{FcP}^t\text{Bu}_2$  **47** kann der Ausbeuteverlust durch den hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe erklärt werden. Bei der 1:1-Umsetzung von  $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  wird hauptsächlich das Phosphonium-Ion  $[^t\text{Bu}_2\text{PCl}_2]^+$  erhalten, wohingegen bei einem 2:1-Verhältnis die für die FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung benötigte Aktivierung des Dialkylchlorphosphins unter der Bildung von  $[^t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2]^+$  und  $^t\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{AlCl}_3$  beobachtet wird. Neben diesen Verbindungen konnten allerdings von JOHNSON *et al.* zusätzlich verschiedene Phosphonium-Verbindungen der Form  $[^t\text{Bu}_x\text{PCl}_{4-x}]^+$  ( $x = 1-3$ ) nachgewiesen werden (Schema 2.36).<sup>[172]</sup> Dies schmälert nicht nur die Ausbeute von  $\text{FcP}^t\text{Bu}_2$  **47**, sondern weist auch auf die Bildung von Nebenprodukten hin, die das gewünschte Ferrocenylphosphin verunreinigen können. Generell deutet dieses Reaktionsverhalten darauf hin, dass eine Aktivierung von Verbindungen der Form  $\text{R}_2\text{PCl}$  durch sterisch anspruchsvolle Reste erschwert wird.



**Schema 2.36:** Beobachtete Produkte bei der Umsetzung von 2.0 eq  $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$  mit 1.0 eq  $\text{AlCl}_3$ .<sup>[172]</sup>

Zusätzlich zu den alkylsubstituierten Ferrocenylphosphinen konnte bei der Synthese von  $\text{FcPPh}_2$  **48** durch Verwendung des in dieser Arbeit etablierten Aufarbeitungsprotokolls eine Ausbeutesteigerung von 59% auf 72% erzielt werden.<sup>[141]</sup> **48** wurde hierbei als orangefarbener Feststoff isoliert. Die mit linearen Alkylsubstituenten derivatisierten Ferrocenylphosphine wurden stets als viskose rote Öle erhalten, die eine höhere Reaktivität gegenüber Luftsauerstoff aufweisen als  $\text{FcPPh}_2$ .

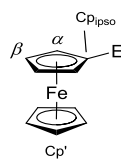


Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Ferrocenylphosphine offenbaren einen geringen Einfluss der Alkylkettenlänge auf die chemische Verschiebung der jeweiligen Phosphoratome. Mit zunehmendem elektronenschiebendem Charakter wird eine geringere Hochfeldverschiebung beobachtet. Sterische sowie Lösungsmittel-Effekte erklären die chemische Verschiebung des *tert*-butylsubstituierten Phosphins **47**, wohingegen der +M-Effekt der Phenylreste von **48** eine schwächere Hochfeldverschiebung begründet (Tabelle 2.3).

Wie gezeigt werden konnte, stellt die FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung eine gute alternative Syntheseroute für die Darstellung von Ferrocenylphosphinen dar. Die Entstehung der bis-phosphanylsubstituierten Produkte wurde bei keiner Reaktion beobachtet und als einzige Verunreinigung konnten geringe Mengen (ca. 5%) an nicht umgesetztem Ferrocen nachgewiesen werden. Bei der Verwendung von Dialkylchlorphosphinen mit sterisch sehr anspruchsvollen Resten wird eine drastische Senkung der Ausbeute beobachtet, was den einzigen Nachteil dieser Syntheseroute darstellt. Um hohe Ausbeuten zu erzielen ist zusätzlich darauf zu achten, dass das eingesetzte  $\text{AlCl}_3$  keine Verunreinigungen mit  $\text{FeCl}_3$  oder anderen oxidativ wirkenden Verbindungen enthält. Da bei der FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung von  $[\text{FcH}][\text{AlCl}_4]^{[173]}$  mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  unter sonst gleichen Bedingungen kein Produkt isoliert werden konnte, wird davon ausgegangen, dass die Nukleophilie des Ferrocenium-Ions für einen elektrophilen Angriff zu weit abgesenkt ist. Zusätzlich wird durch die Reaktionsbedingungen der Aufarbeitung das Ferrocenium-Ion reduziert, was zu einer erhöhten Verunreinigung des Produktes mit Ferrocen führt.

Durch die Protonierung von  $\text{FcP}^n\text{Bu}_2$  **41** mit  $\text{HNTf}_2$  oder *in situ* generiertem  $\text{HAlCl}_4$  kann das Strukturmotiv  $[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]^+$  generiert werden, das vergleichbar mit  $[\text{PhP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{NTf}_2$  **44** (14.2 (dm,  $^1J_{\text{PH}} = 490.2 \text{ Hz}$ ) ppm) ein Dublett im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufweist. Das acide Proton weist unabhängig vom Anion eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = 6.90 \text{ ppm}$  und eine  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von ca. 500 Hz auf. Eine ähnliche chemische Verschiebung wurde auch für die analoge phenylsubstituierte Phosphonium-Verbindung **44** gefunden. Durch die unterschiedlichen Anionen werden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale kaum beeinflusst, während sich die Protonierung auf die chemischen Verschiebungen des direkt in Nachbarschaft zum Phosphoratom gelegenen C-Atoms erheblich auswirkt (Tabelle 2.4). Dieses erfährt hierbei eine starke Hochfeldverschiebung von über 26 ppm, wohingegen die restlichen  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^1\text{H}$ -NMR-Signale eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Ferrocenylphosphin **41** aufweisen. Ein solcher Trend wurde bereits bei verschiedenen Cp-basierten Phosphonium-Metallkomplexen beobachtet.<sup>[174]</sup>

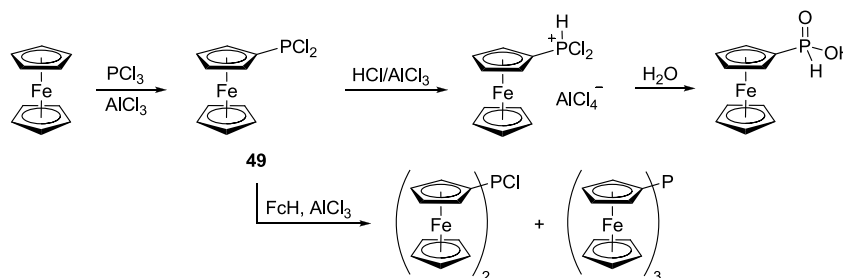
**Tabelle 2.4:** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von  $\text{FcP}^n\text{Bu}_2$  **41** und **43**.<sup>a</sup>

	<b>41<sup>b</sup></b>			<b>43<sup>c</sup></b>	
	Zuordnung	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR
	Cp'	4.18	68.8	4.41	71.1
	$\alpha$	4.22	69.7	4.63	72.6
	$\beta$	4.30	71.1	4.79	74.9
	Cp <sub>ippso</sub>	-	79.0	-	52.9

<sup>a</sup> alle Werte in ppm; <sup>b</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>c</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

## Dichlorferrocenylphosphin

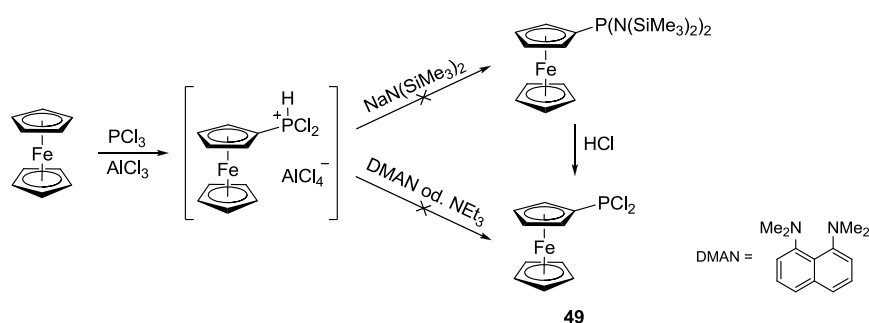
Die Übertragung der FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung auf  $\text{PCl}_3$  bringt einige Nachteile mit sich, da Mehrfachsubstitutionen durch Aktivierung der zusätzlichen Chlorido-Substituenten mit  $\text{AlCl}_3$  eine selektive Bildung von  $\text{FcPCl}_2$  **49** erschweren.<sup>[164a]</sup> Zusätzlich kann aufgrund der Instabilität der P–Cl-Bindung gegenüber Hydrolyse die Aufarbeitung nicht unter Verwendung von protischen Lösungsmitteln erfolgen (Schema 2.37). Die entstehende Phosphinsäure  $\text{FcPH}(\text{O})\text{OH}$  kann durch Reaktion mit  $\text{PCl}_3$  in einer Ausbeute von 53% zu **49** umgesetzt werden.<sup>[25b]</sup>

**Schema 2.37:** Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Ferrocen mit  $\text{PCl}_3$ .

Zahlreiche Untersuchungen dieser Reaktion wurden in den frühen 1960er Jahren von SOLLOTT *et al.* durchgeführt.<sup>[24,25c]</sup> Hierbei wurde neben der Variation der Reaktionsbedingungen auch der Zusatz verschiedener Additive wie  $\text{POCl}_3$  untersucht. Allerdings konnte kein einheitliches Produkt identifiziert werden. Ein ähnliches Ergebnis wurde beim Einsatz von Phosphoramiden der Form  $(\text{R}_2\text{N})_x\text{PCl}_{3-x}$  ( $x = 0-3$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) erzielt.<sup>[25d]</sup> Die selektive Darstellung von  $\text{FcPCl}_2$  **49** wurde schließlich durch die Umsetzung von Ferrocen mit  $(\text{Me}_2\text{N})\text{PCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  erzielt, wobei das Produkt als rotes Öl in einer Ausbeute von 11% isoliert wurde.<sup>[142]</sup>

Neben der FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung kann **49** auch durch die Umsetzung von  $\text{FcLi}$  mit  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PCl}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) und anschließender Spaltung der P–N-Bindung mit  $\text{HCl}$  dargestellt werden.<sup>[175]</sup> Um eine Kontaminierung des Produktes mit dem entsprechenden disubstituierten Ferrocen zu vermeiden, erfolgt die Synthese ausgehend von  $\text{FcBr}$ . Basierend auf Ferrocen kann **49** dieser dreistufigen Synthese folgend in einer Gesamtausbeute von 12% erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob Ferrocen durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung mit  $\text{PCl}_3$  und der Verwendung einer geeigneten Base selektiv zu  $\text{FcPCl}_2$  **49** umgesetzt werden kann (Schema 2.38). Zum Einsatz sollten hierbei nicht-nukleophile Basen kommen, um eine Spaltung der P–Cl-Bindung zu unterbinden. Nach Zugabe von  $\text{PCl}_3$  zu einer Suspension aus Ferrocen und  $\text{AlCl}_3$  in Hexan wurde ein tiefblauer Niederschlag erhalten. Dieser wurde von der blass-gelben organischen Phase abgetrennt und mit unterschiedlichen Basen umgesetzt, wobei in keinem Fall  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ein phosphorhaltiges Produkt nachgewiesen werden konnte. Nach der Aufarbeitung mit entgastem Wasser konnte einzig Ferrocen reisoliert werden.



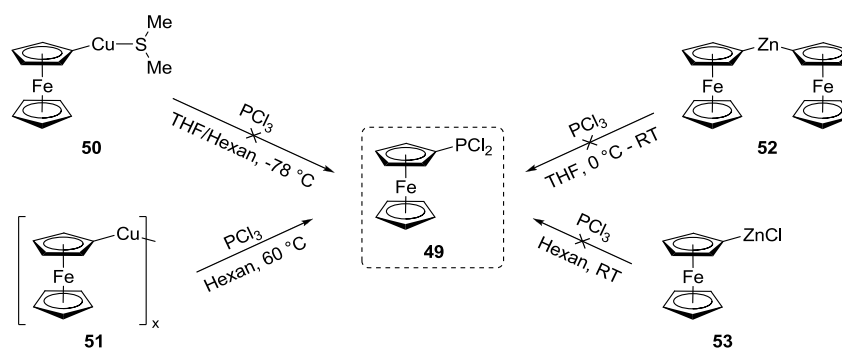
**Schema 2.38:** Untersuchungen zur Darstellung von **49**.

Es wird davon ausgegangen, dass unter den gegebenen Bedingungen Ferrocen oxidiert wird, was die Löslichkeit und Farbe des entstehenden Niederschlags erklärt. Die geringe Reaktivität von  $\text{PCl}_3$  im Vergleich zu Dialkylchlorphosphinen wurde bereits bei Untersuchungen zur Reaktivität der Phosphoramide  $(\text{R}_2\text{N})_x\text{PCl}_{3-x}$  beobachtet.<sup>[25d]</sup> Da bisher keine experimentellen Nachweise für eine Reaktion zwischen  $\text{PCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  erbracht werden konnten,<sup>[176]</sup> wird davon ausgegangen, dass die notwendige Aktivierung von  $\text{PCl}_3$  für einen elektrophilen Angriff von Ferrocen nicht erfolgt. Theoretische Rechnungen von FRENKING *et al.* stützen diese Behauptung.<sup>[177]</sup> Zwar konnte eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung berechnet werden, die aber im Vergleich zu anderen Phosphinen sehr schwach ausfällt. Die Übertragung der Reaktion auf andere Trihalophosphin/LEWIS-Säure-Systeme, die eine höhere Reaktivität aufweisen, wurde im Zuge dieser Arbeit nicht untersucht. Dies stellt jedoch einen möglichen Weg für eine erfolgreiche durch LEWIS-Säuren vermittelte Phosphorylierung von Ferrocen unter Bildung von  $\text{FcPX}_2$  ( $\text{X} = \text{Hal}$ ) dar.

Da die FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung für die Darstellung von  $\text{FcPCl}_2$  **49** nicht zielführend war, wurden alternative Synthesemethoden untersucht (Schema 2.32). Aufgrund der ähnlichen Reaktivität von Benzol im Vergleich zu Ferrocen wurden literaturbekannte Umsetzungen von  $\text{PCl}_3$  zu Aryldichlorphosphinen herangezogen. Für die Darstellung von  $\text{PhPCl}_2$  kommen in den meisten Fällen FRIEDEL-CRAFTS-<sup>[178]</sup> oder Kommutierungsreaktionen<sup>[179]</sup> zum

Einsatz, während sich für den Zugang von Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten Umsetzungen mit Organometallverbindungen etabliert haben. Am häufigsten werden GRIGNARD-Reagenzien<sup>[180]</sup> oder Lithiumorganyle<sup>[181]</sup> verwendet, aber auch Umsetzungen mit Zinkorganylverbindungen<sup>[182]</sup> oder dem Kupferorganyl  $[\text{DipCu}]_4$ <sup>[183]</sup> (Dip = 2,6-di-*iso*-propyl-phenyl) sind bekannt.

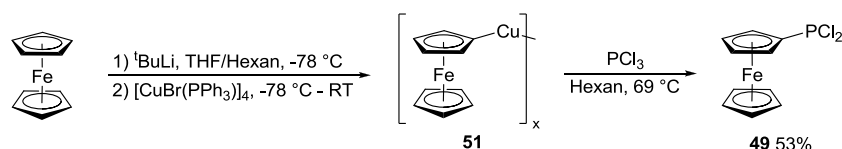
Aufgrund der bereits beschriebenen Schwierigkeiten bei der selektiven Bildung von  $\text{FcLi}$  wurde auf die Verwendung dieser Ausgangsverbindung für die Synthese von  $\text{FcPCl}_2$  **49** verzichtet. Da für den Einsatz von GRIGNARD-Reagenzien<sup>[184]</sup> die entsprechenden Haloferrocene erforderlich sind und deren Synthese eine weitere Stufe darstellt, wurde die Reaktivität von Kupfer- bzw. Zinkferrocenyl-Verbindungen gegenüber  $\text{PCl}_3$  untersucht.



**Schema 2.39:** Reaktivität verschiedener Fc-Metallkomplexe gegenüber  $\text{PCl}_3$  (**50**,<sup>[185]</sup> **51**,<sup>[186]</sup> **52**,<sup>[187]</sup> **53**<sup>[188]</sup>).

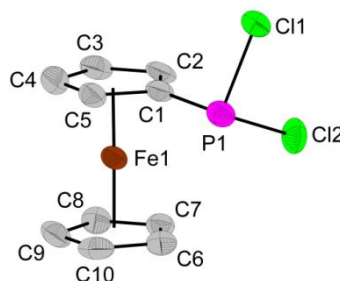
Die in Schema 2.39 abgebildeten Ausgangsverbindungen sind bereits literaturbekannt und wurden entweder *in situ* generiert, oder vor Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  isoliert.<sup>[185-187,187c,188]</sup> Bei der Umsetzung des *in situ* generierten monomeren Kupfer-Komplexes  $[\text{FcCu-SMe}_2]$  **50** mit  $\text{PCl}_3$  konnte bei Raumtemperatur nur ein geringer Umsatz beobachtet werden, wohingegen bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ein unselektiver Reaktionsverlauf detektiert werden konnte. Bei der Isolierung von **50** wurde stets unter Bildung eines Kupferspiegels die Zersetzung des Komplexes beobachtet. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Reaktion von  $\text{FcLi}$  mit  $\text{CuCl}$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erzielt. Bei den Umsetzungen der *in situ* generierten Zinkkomplexe  $\text{Fc}_2\text{Zn}$  **52** und  $\text{FcZnCl}$  **53** mit  $\text{PCl}_3$  wurde stets ein Produktgemisch erhalten. Schließlich konnte bei der Reaktion des polymeren Komplexes  $[\text{FcCu}]_x$  **51**<sup>[186a]</sup> mit  $\text{PCl}_3$  in Hexan die selektive Bildung von **49** beobachtet werden (Schema 2.40). Bei der Umsetzung von **51** mit  $\text{PCl}_3$  in Hexan konnte das Produkt durch Filtration von Nebenprodukten und nicht umgesetztem Edukt abgetrennt werden und nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile **49** als orangefarbener Feststoff in hoher Reinheit isoliert werden. Die nur 53%ige Ausbeute kann auf eine Verunreinigung von **51** zurückgeführt werden.<sup>11</sup> Die Reinigung von **51** durch Heißextraktion mit Toluol führte allerdings zu einer Zersetzung des Komplexes.

<sup>11</sup> Bei der Reaktion des Kupfer-Komplexes mit  $\text{PCl}_3$  in Toluol wurden Kristalle des Edukts  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$  erhalten.



**Schema 2.40:** Syntheseprotokoll zur Darstellung von  $\text{FcPCl}_2$  **49**.

Während der Aufarbeitung konnten beim Entfernen des Lösungsmittels Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird dabei von zwei Molekülen gebildet, die vergleichbare Bindungslängen und -winkel innerhalb der  $3\sigma$ -Grenze aufweisen. Die Molekülstruktur von **49** ist zusammen mit ausgewählten Strukturparametern in Abbildung 2.4 dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Molekülstruktur von **49**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-Cl1 2.116(2), P1-Cl2 2.071(3), P1-C1 1.771(7), C1-C2 1.428(9), C2-C3 1.426(10), C3-C4 1.430(10), C4-C5 1.394(11), C5-C1 1.448(9), C6-C7 1.413(9), C7-C8 1.404(9), C8-C9 1.420(9), C9-C10 1.419(11), C10-C6 1.423(10),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-Fe1}$  1.636(9),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-Fe1}$  1.647(9),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-Fe1-C}_{\text{Cp},i}$  178.3(6), Cl1-P1-Cl2 98.4(11).

Das Phosphoratom ist verzerrt trigonal pyramidal koordiniert. Die Chlorido-Liganden sind so angeordnet, dass einer oberhalb (Cl1) und einer unterhalb (Cl2) des Cp-Ringes liegt. Aus sterischen Gesichtspunkten ist diese Ausrichtung ungünstig, führt jedoch zu einer negativen Hyperkonjugation mit dem  $\pi$ -System des Cp-Ringes.<sup>[189]</sup> Eine solche Anordnung wurde auch bei ähnlichen ferrocenbasierten Dichlorophosphinen beobachtet.<sup>[190]</sup> Die P–Cl-Bindungen liegen mit 2.116(2) Å (P–Cl1) bzw. 2.071(3) Å (P–Cl2) im typischen Bereich von aryl-<sup>[181e,183,191]</sup> oder ferrocenylsubstituierten<sup>[190]</sup> Dichlorophosphinen. Die kürzere P–Cl2-Bindung zeigt hierbei zum Eisenatom, was ebenfalls keine Abweichung zu den Vergleichsverbindungen darstellt.<sup>[190]</sup> Die P1–C1-Bindung (2.116(2) Å), sowie die C–C-Bindungen (1.394(11)-1.448(9) Å) weisen keine Auffälligkeiten im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen auf.<sup>[190]</sup> Die Abstände der Cp-Ringe zum Eisen-Atom sind mit 1.636(9) bzw. 1.647(9) Å etwas kürzer, als im vergleichbaren bis- $\text{PCl}_2$ -substituierten Komplex (1.650(2) Å),<sup>[192]</sup> liegen allerdings im Rahmen der  $3\sigma$ -Grenze. Der Cl1–P1–Cl2-Winkel (98.4(11)°) zeigt keine nennenswerten Unterschiede zu den

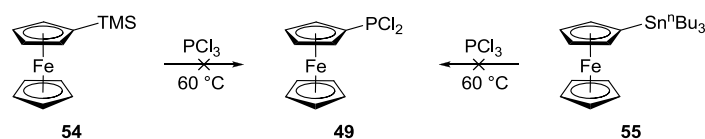
Vergleichsverbindungen. Die beiden Cp-Ringe weisen eine perfekte eklipsische und mit einem Torsionswinkel von  $0.2^\circ$  eine nahezu parallele Anordnung auf.

$\text{FcPCl}_2$  **49** wird in der Literatur stets als Öl beschrieben, was auf Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Ein weiteres Indiz hierfür kann anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung gefunden werden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms mit Literaturwerten ist in Tabelle 2.5 dargestellt. Hierbei kann eine schwache Tieffeldverschiebung von bis zu 1.6 ppm festgestellt werden.

**Tabelle 2.5:** Vergleich der Eigenschaften von **49**.

$\delta_{\text{P}}$ / ppm	LM	Konsistenz	Referenz
163.7	$\text{C}_6\text{D}_6$	Feststoff	diese Arbeit
164.7	$\text{C}_6\text{D}_6$	erstarrtes Öl	[175b]
165.3	$\text{C}_6\text{D}_6$	Öl	[27]
165.3	$\text{CDCl}_3$	Öl	[142]
163.0	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	Öl	[164a]

Neben den Kupfer- und Zinkferrocenyl-Komplexen wurden auch  $\text{FcTMS}$  **54** sowie  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_3$  **55** mit  $\text{PCl}_3$  umgesetzt (Schema 2.41). Bei der Umsetzung von **54** in Substanz bei  $60^\circ\text{C}$  konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie kein Umsatz nachgewiesen werden. Die Zugabe katalytischer Mengen Kaliumfluorid führte zur Zersetzung von  $\text{FcTMS}$ , wobei Einkristalle von Ferrocen erhalten wurden. Im Gegensatz hierzu konnte bei der Reaktion von **55** unter gleichen Bedingungen ein vollständiger Umsatz von  $\text{PCl}_3$  detektiert werden. Das gewünschte Produkt konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Umsetzung in THF beobachtet, während bei der Reaktion in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder Toluol kein Umsatz von  $\text{PCl}_3$  erfolgte.



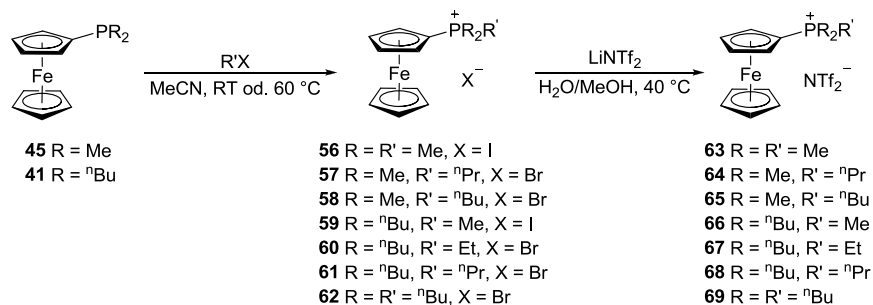
**Schema 2.41:** Untersuchte Umsetzungen von  $\text{FcTMS}$  **54** und  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_3$  **55** mit  $\text{PCl}_3$ .

Die Alkylierung von **49** mit verschiedenen Methylierungsreagenzien wurde bereits beschrieben und aus diesem Grund während der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.<sup>[27]</sup> Grundsätzlich stellt **49** allerdings eine nützliche Ausgangsverbindung für die Darstellung von asymmetrisch substituierten Phosphinen dar.

## Ferrocenylphosphonium-Verbindungen

Aufgrund der höheren Hydrolysestabilität von  $\text{NTf}_2^-$  im Vergleich zu  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{BF}_4^-$ -Anionen<sup>[193]</sup> wurden die ferrocenbasierten Phosphonium-ILs als  $\text{NTf}_2$ -Salze dargestellt. Ein weiterer Vorteil von  $\text{NTf}_2^-$  gegenüber  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ -Salzen liegt in den meist niedrigeren Schmelzpunkten.<sup>[194]</sup>

Über die Alkylierung der nukleophilen Ferrocenylphosphine **41** und **45** mit verschiedenen Alkylhalogeniden konnte eine Serie unterschiedlich substituierter Phosphoniumhalogenide  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{X}$  **56-62** in guten Ausbeuten zwischen 76% und 93% erhalten werden. Ebenfalls in hoher Ausbeute (70-97%) verlief der anschließende Anionenaustausch mit  $\text{LiNTf}_2$ , wodurch die Ferrocenylphosphonium-ILs **63-69** in hoher Reinheit isoliert wurden (Schema 2.42).

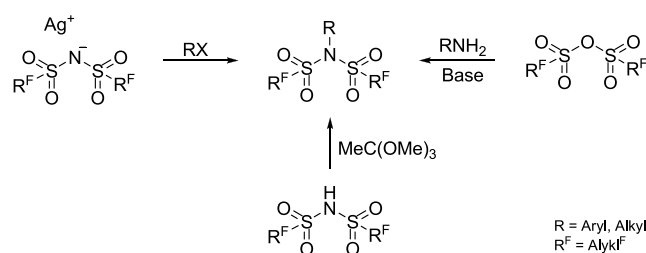


**Schema 2.42:** Synthese von Halogenid- und  $\text{NTf}_2$ -basierten Ferrocenylphosphonium-Salzen.

Die Ausbeuteverluste der nahezu quantitativ ablaufenden Umsetzungen sind der Aufarbeitung geschuldet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von  $\text{LiNTf}_2$  in unpolaren Lösungsmitteln wurde die Synthese der  $\text{NTf}_2$ -Salze in einem Wasser/Methanol-Gemisch (1:1) durchgeführt. Die Produkte schlugen sich hierbei als ölige Tropfen an der Kolbenwand nieder, weshalb die Reaktionsgemische zur Isolierung mehrfach mit DCM extrahiert wurden. Um eine Verunreinigung der Produkte mit redoxaktiven Lithiumhalogeniden zu vermeiden, wurden die erhaltenen DCM-Lösungen mit entgastem Millipore®-Wasser ( $\sigma = 0.054 \mu\text{S}$ ) extrahiert. Die hochreinen Produkte wurden nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Trocknen im Hochvakuum ( $5.2 \cdot 10^{-5}$  -  $6.8 \cdot 10^{-6}$  mbar) isoliert.

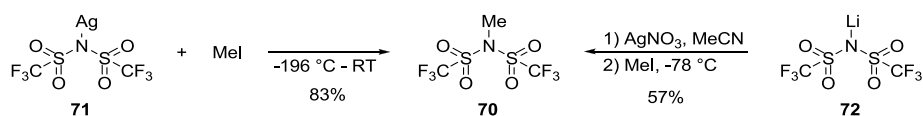
Die aufwendige Aufarbeitung stellt hierbei einen großen Nachteil der Synthese dar. Um Verunreinigungen mit Lithiumhalogeniden und Wasser auszuschließen, wurde die Reaktivität von alkylierten Sulfonimiden  $\text{R}-\text{NTf}_2$  gegenüber Ferrocenylphosphinen untersucht. Die Synthese dieser Alkylierungsreagenzien  $\text{R}-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^{\text{F}})_2$  erfolgt in den meisten Fällen durch Umsetzung entsprechender Silbersalze mit Alkylhalogeniden<sup>[195]</sup> oder durch Reaktion von primären Aminen mit Sulfonsäureanhydriden unter Anwesenheit eines basischen Puffers in aprotischen Lösungsmitteln.<sup>[196]</sup> Die Alkylierung von Sulfonamiden mit Trimethylorthoacetat wurde ebenfalls

bereits beschrieben (Schema 2.43).<sup>[197]</sup> Letztere Methode stellt die bis dato einzige Synthese von MeNTf<sub>2</sub> **70** dar, die während dieser Arbeit und vorausgegangenen Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis<sup>[198]</sup> nicht reproduziert werden konnte.



**Schema 2.43:** Literaturbekannte Routen zu alkylierten Sulfonimiden.<sup>[195-197]</sup>

Durch die Umsetzung von AgNTf<sub>2</sub> **71** mit Methyljodid bei tiefen Temperaturen in Substanz konnte nach destillativer Reinigung MeNTf<sub>2</sub> **70** in einer Ausbeute von 83% erhalten werden. Um die selektive Darstellung von **71** zu vermeiden, wurde eine Synthese ausgehend von LiNTf<sub>2</sub> **72** untersucht. Bei der Umsetzung von LiNTf<sub>2</sub> mit AgNO<sub>3</sub> in MeCN wurde im ersten Schritt die ionische Flüssigkeit [Ag(MeCN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ag(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[199]</sup> erhalten, die bei 120 °C im Feinvakuum (2·10<sup>-2</sup> mbar) zu **71** umgesetzt werden konnte. Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund der Löslichkeit des entstehenden LiNO<sub>3</sub> in MeCN (0.3 g/mL)<sup>[200]</sup> verunreinigtes AgNTf<sub>2</sub> isoliert wird. MeNTf<sub>2</sub> **70** konnte schließlich in einer Eintopfsynthese ausgehend von LiNTf<sub>2</sub> **72** durch die Umsetzung der *in situ* generierten IL [Ag(MeCN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ag(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] mit Methyljodid und anschließender Destillation (*T<sub>b</sub>* = 143 °C) erhalten werden (Schema 2.44). Generell ist bei der Umsetzung der Silbersalze mit Methyljodid darauf zu achten, dass die Zugabe des Methylierungsreagenzes bei niedrigen Temperaturen erfolgt, da sonst eine Zersetzungsreaktion unter Bildung von elementarem Iod und Silber beobachtet wird.<sup>12</sup>



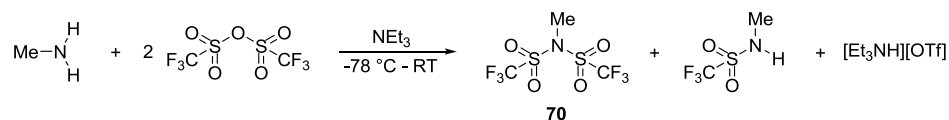
**Schema 2.44:** Syntheserouten zur Darstellung von **70** über Salzeliminierungen.

Als alternative Synthese für MeNTf<sub>2</sub> **70** wurde die Umsetzung von Methylamin MeNH<sub>2</sub> mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid O(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> untersucht, wobei die entstehende Säure mit NEt<sub>3</sub> abgefangen und als [Et<sub>3</sub>NH]OTf gefällt wurde. Die Umsetzung wurde in Substanz bei -78 °C durchgeführt und es konnte bei Zugabe des Anhydrids eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts zeigte als Hauptprodukt das monosubstituierte Sulfonimid MeNHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>[201]</sup> (66%) und MeNTf<sub>2</sub> **70** (17%) als Nebenprodukt (Schema 2.45). Zusätzlich konnte ein erheblicher Anteil an nicht umgesetztem

<sup>12</sup> Alle Umsetzungen mit Silbersalzen wurden unter Lichtausschluss durchgeführt, um eine photoinduzierte Zersetzung auszuschließen.

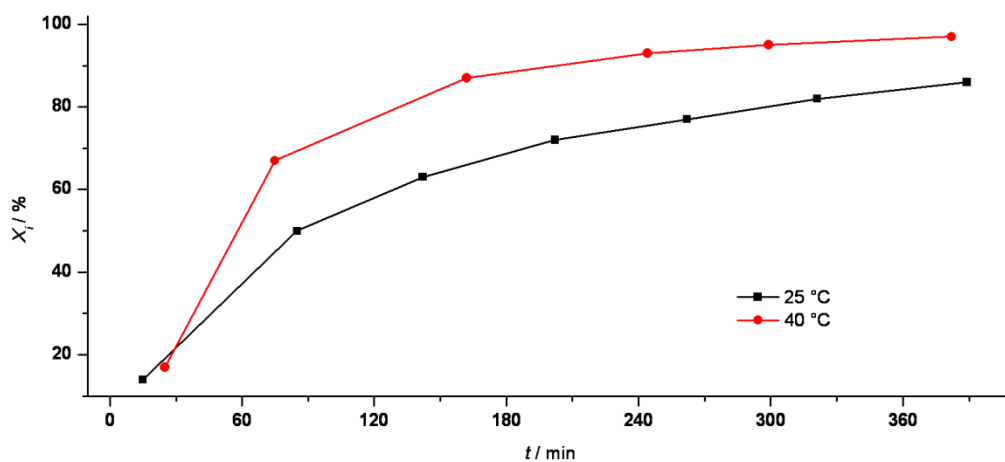


NEt<sub>3</sub> detektiert werden, was auf eine Verdampfung von MeNH<sub>2</sub> (*T*<sub>b</sub> = -6 °C)<sup>[202]</sup> hinweist. Eine analoge Reaktion in DCM erbrachte ebenfalls keine selektive Bildung von **70**.



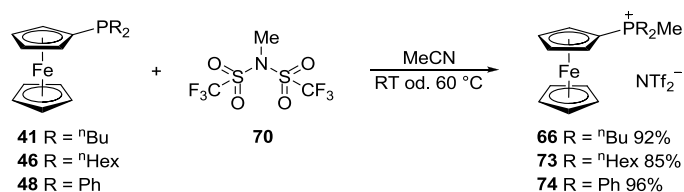
**Schema 2.45:** Umsetzung von MeNH<sub>2</sub> mit O(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Um das Potential von MeNTf<sub>2</sub> **70** als Alkylierungsmittel qualitativ abschätzen zu können wurde der Reaktionsfortschritt der Methylierung von FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub> **41** mit unterschiedlichen Methylierungsreagenzien (Methyliodid, Dimethylsulfat und **70**) verfolgt. Im Fall der starken Alkylierungsmittel Methyliodid und Dimethylsulfat konnte bereits nach wenigen Minuten ein quantitativer Umsatz beobachtet werden. Die Alkylierung mit MeNTf<sub>2</sub> **70** hingegen verlief auch bei erhöhter Temperatur nur langsam und konnte mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 2.5).



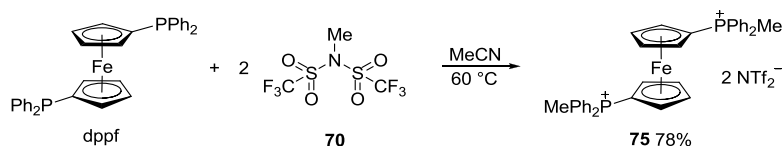
**Abbildung 2.5:** Reaktivitätsstudie für die Methylierung von FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub> **41** mit MeNTf<sub>2</sub> **70** in CDCl<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Trotz der geringeren Reaktivität von **70** konnten die alkylsubstituierten Ferrocenylphosphine **41** und **46** in MeCN bei Raumtemperatur selektiv methyliert werden. Die Alkylierung des phenylsubstituierten Phosphins **48** verlief aufgrund der schlechten Löslichkeit in MeCN langsamer. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 60 °C konnte bei der Umsetzung von FcPPh<sub>2</sub> **48** mit MeNTf<sub>2</sub> **70** nach einem Tag ein vollständiger Umsatz beobachtet werden (Schema 2.46).



**Schema 2.46:** Methylierung von **41**, **46** und **48** mit MeNTf<sub>2</sub> **70**.

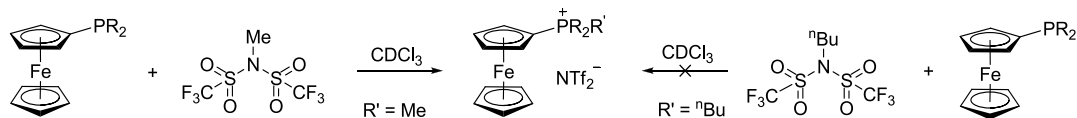
Bei Verwendung von zwei Äquivalenten MeNTf<sub>2</sub> war es zusätzlich möglich dppf an beiden Phosphoratomen zu alkylieren und somit das Bis-phosphonium-Salz **75** darzustellen (Schema 2.47). Die Reaktion wurde ebenfalls infolge der schlechten Löslichkeit des Phosphins bei 60 °C durchgeführt. Mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie konnte erst nach einer Reaktionszeit von über vier Tagen kein weiterer Umsatz beobachtet werden, was auf die geringere Nukleophilie des monoalkylierten Zwischenprodukts zurückgeführt wird. Die Methylierung eines Phosphoratoms durch die Reaktion mit einem Äquivalent **70** bei Raumtemperatur verlief nicht selektiv.



**Schema 2.47:** Synthese von [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **75**.

Zusätzlich zur Alkylierung mit MeNTf<sub>2</sub> wurde die Reaktivität von <sup>n</sup>BuNTf<sub>2</sub><sup>[203]</sup> gegenüber FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub> **41** untersucht, wobei bei Raumtemperatur kein Umsatz nachgewiesen werden konnte. Bei Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 60 °C konnte nach zwei Tagen ein vollständiger Umsatz des Phosphins detektiert werden. Das gewünschte Produkt konnte mittels ESI-Massenspektrometrie allerdings nur in Spuren nachgewiesen werden und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wurden sieben Peaks erhalten.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Methylierung von diversen Ferrocenylphosphinen mit MeNTf<sub>2</sub> eine geeignete Methode zur Darstellung von ferrocenbasierten Phosphonium-ILs darstellt, wohingegen die Alkylierung mit <sup>n</sup>BuNTf<sub>2</sub> Produktgemische liefert (Schema 2.48).

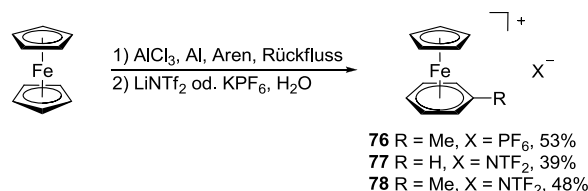


**Schema 2.48:** Unterschiedliche Reaktivität von verschiedenen alkylierten Sulfonimiden RNTf<sub>2</sub>.

## Photolytische Aren-Verdrängung

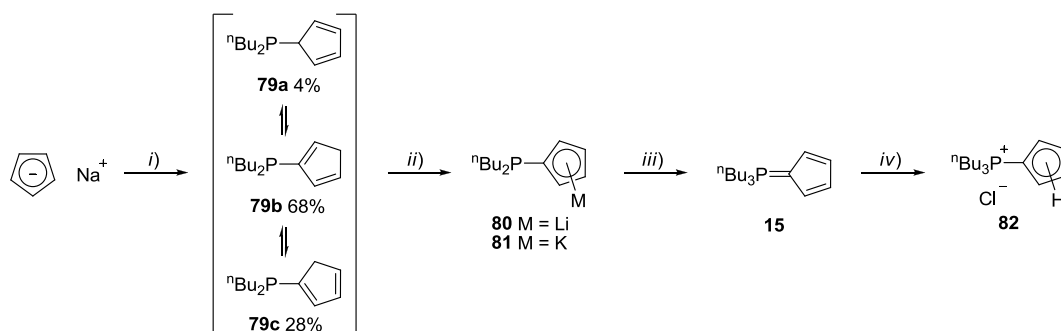
Eine alternative Strategie zur Synthese von monosubstituierten Ferrocenen liegt in der Photolyse von gemischten Sandwich-Komplexen [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>6</sup>-Aren)]<sup>+</sup> mit substituierten Cyclopentadienyl-Salzen.<sup>[7]</sup> Da bei Substitution der Aren- durch Neutralliganden nur flüchtige Nebenprodukte entstehen, stellt diese Route einen eleganten Weg zur Darstellung von hochreinen Verbindungen dar. Aus diesem Grund wurde die Übertragung auf Cyclopentadienyliden-Phosphorane R<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> untersucht. Erste Versuche mit dem literaturbekannten Phosphoran Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>[204]</sup> **13** und dem gemischten Sandwich-Komplex [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)]PF<sub>6</sub><sup>[6]</sup> **76**

zeigten eine selektive Umsetzung, weshalb im Zuge einer Bachelorarbeit von MÖCKEL die analogen  $\text{NTf}_2$ -Salze **77** und **78** dargestellt wurden (Schema 2.49).<sup>[205]</sup> Zeitgleich zu den eigenen Untersuchungen wurde **78** von INAGAKI *et al.* über eine ähnliche Synthesevorschrift dargestellt und publiziert.<sup>[71b]</sup> Die allgemeine Tendenz zur photoinduzierten Substitution des Aren-Liganden wird durch die Lichtinstabilität der gemischten Sandwich-Komplexe deutlich, weswegen diese unter Lichtausschluss gelagert werden müssen.



**Schema 2.49:** Synthese der gemischten Sandwich-Komplexe **76**,<sup>[206]</sup> **77** und **78**.

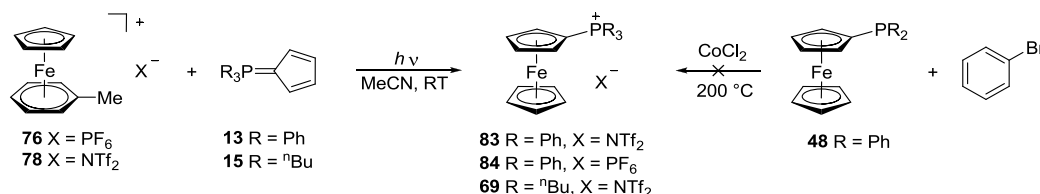
Neben dem phenylsubstituierten Phosphoran  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** sollte die entsprechende butylsubstituierte Verbindung getestet werden. Alkylsubstituierte Phosphorane können entweder über die Deprotonierung der entsprechenden Phosphonium-Salze<sup>[174b,207]</sup> oder über die Umsetzung von Phosphanyl-Cyclopentadieniden mit Alkylhalogeniden dargestellt werden.<sup>[174a,208]</sup> Die Syntheseroute zur Darstellung von  ${}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **15** ist in Schema 2.50 abgebildet. Im ersten Schritt wird durch Umsetzung von Natriumcyclopentadienid ( $\text{NaCp}$ ) mit  ${}^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  **36** das entsprechende Phosphin **79** in einer Ausbeute von 87% erhalten. Wie bei ähnlichen Verbindungen bereits beobachtet wurde<sup>[209]</sup> liegt **79** als Gemisch dreier isomerer Verbindungen vor. Das Verhältnis der in Schema 2.50 abgebildeten Phosphine konnte mittels  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Die Zuordnung der entsprechenden Strukturen erfolgte unter Zuhilfenahme von 2D-NMR-Spektroskopie. Deprotonierung von **79** mit  ${}^n\text{BuLi}$  oder Benzylkalium ( $\text{BnK}$ ) liefert die entsprechenden Phosphanyl-Cyclopentadienide **80** bzw. **81** in 100% bzw. 81% Ausbeute. Das Lithiumsalz **80** wurde als zähes Öl und das Kaliumsalz **81** als farbloses Pulver isoliert. Mittels NMR-Spektroskopie konnte eine Kontamination von **80** mit Pentan nachgewiesen werden, das aufgrund der zähflüssigen Konsistenz im Feinvakuum nicht entfernt werden konnte. Die anschließende Umsetzung von **81** mit *n*-Butylbromid lieferte **15** als orangefarbenes zähflüssiges Öl in einer Ausbeute von 82%. Die Protonierung von **15** mit *in situ* generiertem  $\text{HCl}$ -Gas ergab in nahezu quantitativer Ausbeute das Phosphonium-Salz **82**, das über die Alkylierung von **79** nicht zugänglich war. Bei der Umsetzung von **79** mit *n*-Butylbromid wird mittels  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein Produktgemisch detektiert. Eine mögliche Nebenreaktion stellt die Dimerisierung über eine DIELS-ALDER-Reaktion dar, was durch ESI-Massenspektrometrie belegt werden konnte.



**Schema 2.50:** Darstellung von **15** und **79-82**: *i*)  $n\text{Bu}_2\text{PCl}$  **36**, Pentan,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ; *ii*)  $\text{M} = \text{Li}$ :  $n\text{BuLi}$ , Pentan,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{M} = \text{K}$ :  $\text{BnK}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ; *iii*)  $\text{M} = \text{K}$ :  $n\text{BuBr}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , RT; *iv*)  $\text{HCl}_{(\text{g})}$ , DCM, RT.

**15** konnte schließlich auch über eine Eintopfsynthese basierend auf  $\text{NaCp}$  über die *in situ* generierten Zwischenprodukte **79** und **80** in einer Gesamtausbeute von 78% dargestellt werden. Im Gegensatz zum schwerlöslichen  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **13** ist das Butylanalogon **15** sowohl in unpolaren (Hexan, Toluol, DCM,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) als auch polaren (THF, MeCN) Lösungsmitteln löslich.

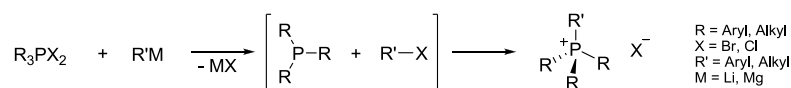
Die Photolyse (sichtbares Licht; OSRAM Ultra Vitalux 300W) der gemischten Sandwich-Komplexe **76** und **78** mit den unterschiedlich substituierten Phosphoranen **13** und **15** in MeCN verläuft selektiv und in quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden Ferrocenylphosphonium-Salzen (Schema 2.51, links). Das große Potential dieser Syntheseroute liegt in der großen Akzeptanz der Substituenten des jeweiligen Cyclopentadienylen-Phosphorans. Neben den alkylsubstituierten Phosphonium-Verbindungen sind somit auch die phenylsubstituierten Komplexe **83** und **84** der Form  $[\text{FcPPh}_3]^+$  zugänglich.



**Schema 2.51:** Darstellung von **69**, **83** und **84** über Photolyse von gemischten Sandwich-Komplexen **76** und **78**.

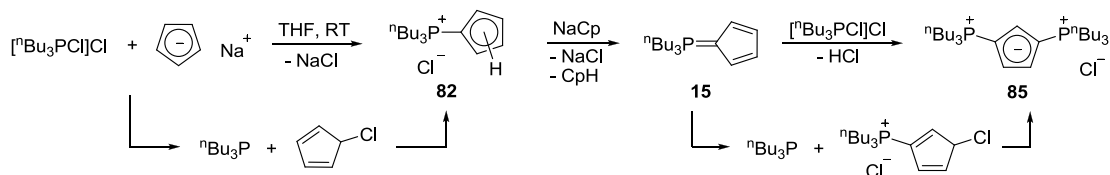
Die an die Literatur angelehnte Umsetzung von **48** mit Phenylbromid unter Zugabe von  $\text{CoCl}_2$  verlief unselektiv (Schema 2.51, rechts).<sup>[210]</sup> Hierbei konnte mittels ESI-Massenspektrometrie das gewünschte Kation  $[\text{FcPPh}_3]^+$  als Hauptpeak detektiert werden.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch wurde allerdings nur eine Reinheit des Produktes von 34% nachgewiesen.

Als alternative Syntheseroute für die Darstellung von  $n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **15** wurde ein Zugang basierend auf  $n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$ <sup>[211]</sup> untersucht. Seit langem ist bekannt, dass bei der Reaktion von Dihalophosphoranen mit GRIGNARD-Reagenzien oder Lithiumorganen die entsprechenden Phosphine und halogenierten Kohlenwasserstoffe entstehen. Abhängig von den Substituenten der Edukte konnte in einer Folgereaktion die Bildung von Phosphonium-Salzen beobachtet werden (Schema 2.52).<sup>[212]</sup>



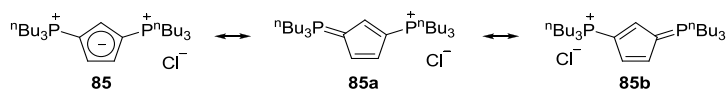
**Schema 2.52:** Reaktion von Dihalophosphoranen mit Metallorganen.<sup>[212]</sup>

Dementsprechend wurde bei der Umsetzung von  ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$  mit NaCp die Bildung des Phosphonium-Salzes  $[\text{}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$  **82** vermutet. Eine Bedingung für diesen Reaktionsverlauf ist jedoch, dass das *in situ* entstehende Chlorocyclopentadien  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}$  schnell zum entsprechenden Phosphonium-Salz abreagiert, um so einer Dimerisierung durch die DIELS-ALDER-Reaktion zu entgehen.<sup>[213]</sup> Eine Analyse des Reaktionsproduktes dieser Umsetzung ergab anstatt **82** das zweifach substituierte Phosphonium-Salz  $[\text{}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_3\text{P}^n\text{Bu}_3]\text{Cl}$  **85**. Dieses konnte nach Abtrennung der Nebenprodukte als roter Feststoff in einer Ausbeute von 82% isoliert werden. Die Struktur von **85** konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Ein plausibler Reaktionspfad für die Entstehung von **85** ist in Schema 2.53 abgebildet. Es wird angenommen, dass im ersten Schritt das gewünschte Phosphonium-Salz **82** gebildet wird, das durch ein zweites Äquivalent NaCp zu **15** deprotoniert wird. Überschüssiges  ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$  fungiert daraufhin als Oxidationsmittel und chloriert das Phosphoran **15**, wobei HCl gebildet wird. Die *in situ* generierte C–Cl-Bindung quartärnisiert im letzten Schritt das als Zwischenprodukt entstandene  ${}^n\text{Bu}_3\text{P}$ , wodurch **85** gebildet wird.



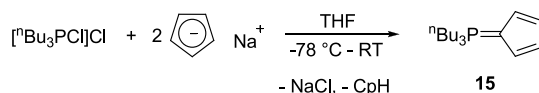
**Schema 2.53:** Möglicher Mechanismus zur Darstellung von **85**.

Hinweise auf diesen Reaktionsmechanismus konnten durch eine Reaktion im NMR-Maßstab in  $\text{THF-d}^8$  gefunden werden. Wird das Rohprodukt  ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, können neben **85** auch die Nebenprodukte Cyclopentadien ( $\text{CpH}$ ) ( $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{THF-d}^8$ ) = 2.93, 6.41, 6.51 ppm; Lit.:  $\delta_{\text{H}}$  = 2.90, 6.41, 6.50 ppm)<sup>[214]</sup> und HCl ( $\delta_{\text{H}}$  = 15.22 ppm; Lit.:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 15.50 ppm)<sup>[215]</sup> nachgewiesen werden. Prinzipiell sind zwei mesomere Grenzstrukturen für **85** denkbar (Schema 2.54). Mittels  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte auch bei  $-93.2\text{ }^\circ\text{C}$  nur ein Signal ( $\delta_{\text{P}}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 17.8 ppm) detektiert werden.



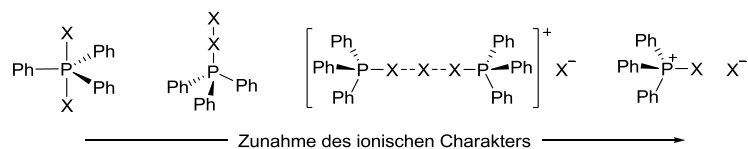
**Schema 2.54:** Mesomere Grenzstrukturen von **85**.

Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten NaCp mit  ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$  bei tiefen Temperaturen kann die Bildung von **85** verhindert werden, wodurch **15** in 82%iger Ausbeute isoliert werden kann (Schema 2.56). Hierbei ist darauf zu achten, dass das Rohprodukt möglichst schnell aufgearbeitet wird, um eine Dimerisierung des Nebenproduktes CpH zu verhindern.



Eine Übertragung dieser eleganten Syntheseroute auf analoge Dihalophosphorane  $\text{Ph}_3\text{PCl}_2$  und  $^i\text{Pr}_3\text{PBr}_2$  war nicht erfolgreich. Ein genereller Zugang zu Cyclopentadienyliden-Phosphoranen konnte auf diesem Weg noch nicht etabliert werden. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Reaktivität von Dihalophosphoranen  $\text{R}_3\text{PX}_2$  gegenüber  $\text{NaCp}$  stellen die unterschiedlichen Strukturen dieser Verbindungen dar. Die bis dato am gründlichsten untersuchte Reaktion liegt in der Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{PX}_2$ . Hierbei konnte nicht nur eine Abhängigkeit des Halogenids, sondern auch eine starke Lösungsmittelabhängigkeit beobachtet werden. Der bereits erwähnte allgemeine Trend für  $\text{Ph}_3\text{PI}_2$  lässt sich auch auf andere Halogenide übertragen. Für Fluor wird eine trigonal bipyramidale Anordnung<sup>[217]</sup> und für Brom und Iod neutrale Donor-Akzeptor-Komplexe<sup>[152a,218]</sup> mit linear koordiniertem  $\text{X}_2$  beobachtet. Für Chlor wird die ionische Struktur  $[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}$  gefunden.<sup>[219]</sup> Zusätzlich konnten Einkristalle aus einer

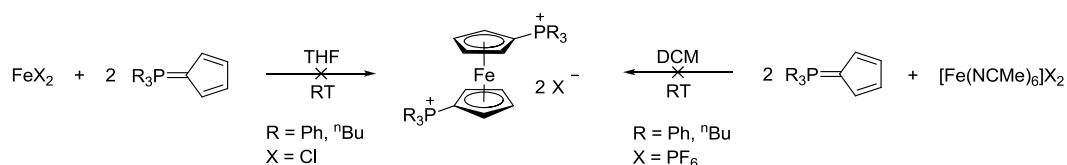
DCM-Lösung erhalten werden. Hierbei wurde ein Intermediat zwischen der linearen Koordination und der ionischen Struktur  $[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}$  (Schema 2.57) nachgewiesen.<sup>[220]</sup> Wird die Synthese von  $\text{Ph}_3\text{PCl}_2$  hingegen in  $\text{Et}_2\text{O}$  durchgeführt, wird eine trigonal bipyramidale Anordnung der Liganden beobachtet.<sup>[149b]</sup>



**Schema 2.57:** Bekannte Strukturen von Dihalophosphoranen  $\text{Ph}_3\text{PX}_2$ .<sup>[149b,220]</sup>

Durch eine Untersuchung der Reaktivität von verschiedenen substituierten  $\text{R}_3\text{PX}_2$  in unterschiedlichen Lösungsmitteln könnte die oben beschriebene Synthese für **15** auch auf andere Dihalophosphorane übertragen werden. Während dieser Arbeit wurde der Fokus allerdings nur auf die Synthese von **15** gelegt.

Zusätzlich zur Darstellung von monosubstituierten Ferrocenylphosphonium-Verbindungen wurde der Einsatz von Cyclopentadienyliden-Phosphoranen als Ausgangsverbindungen für die Synthese der entsprechenden Bis-Phosphonium-Komplexe untersucht (Schema 2.58). Während bei der Reaktion der Phosphorane  $\text{R}_3\text{PC}_5\text{H}_5$  ( $\text{R} = \text{Ph}, ^n\text{Bu}$ ) mit Eisen(II)chlorid kein Umsatz nachgewiesen werden konnte, verlief die Reaktion mit  $[\text{Fc}(\text{NCMe})_6][\text{PF}_6]_2$ <sup>[298]</sup> unselektiv. Nach Aufarbeitung konnte zwar mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie das gewünschte Produkt (bis zu 75%) nachgewiesen werden, es wurden allerdings weitere Nebenprodukte detektiert.

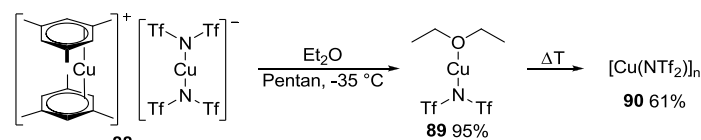


**Schema 2.58:** Versuchte Darstellungen von Bis-Phosphonium-Komplexen basierend auf Cp-Phosphoranen.

## Kupfervermittelte Kupplung von Iodoferrocen

Bereits 1971 wurde eine weitere Variante zur Darstellung des Ferrocenylphosphonium-Salzes  $[\text{FcPPh}_3]\text{ClO}_4$  über eine kupfervermittelte Kupplung von Iodoferrocen **87** und  $\text{Ph}_3\text{P}$  beschrieben (Schema 2.8).<sup>[36]</sup> Von MÖCKEL konnten im Rahmen einer Bachelorarbeit erste Erfolge in der Übertragung dieser Synthesestrategie auf die Kupfer-Komplexe  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ <sup>[221]</sup> und  $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ <sup>[222]</sup> **88** ( $\text{MesH} = 1,3,5\text{-Trimethylbenzol}$ , Mesitylen) sowie das alkylierte Phosphin  $^n\text{Bu}_3\text{P}$  erzielt werden.<sup>[205]</sup> Anders als von SATO *et al.* berichtet konnte die Reaktion mit

diesen Kupfer-Komplexen auch in anderen Lösungsmitteln als Nitromethan durchgeführt werden. Allerdings wurden die jeweiligen Produkte nicht als Reinstoffe erhalten, was auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden kann. Aufgrund des hohen Siedepunktes (164-165 °C)<sup>[223]</sup> des bei der Reaktion von **88** freiwerdenden Mesitylens und der damit schwierigen Abtrennung wurde in folgenden Umsetzungen das Etherat **89** verwendet. Die Synthese von **89** wurde im eigenen Arbeitskreis<sup>[222]</sup> entwickelt und die Ausbeute konnte durch leichte Modifikation der Aufarbeitung deutlich erhöht werden (Schema 2.59).

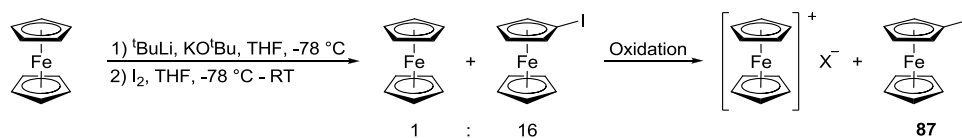


Schema 2.59: Syntheseroute zu polymerem  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)]_n$  **90**.

Durch Kristallisation aus einem 2:1-Gemisch aus Pentan und  $\text{Et}_2\text{O}$  bei -50 °C konnte  $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$  **89** in einer Ausbeute von 95% erhalten werden. Das Ether-Molekül aus Verbindung **89** konnte durch Erhitzen (105 °C) im Feinvakuum ( $10^{-2}$  -  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) entfernt werden, wodurch die polymere Verbindung  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)]_n$  **90** in einer Ausbeute von 61% erhalten wurde. Im Vergleich zum Etherat **89** weist **90** eine höhere thermische Stabilität auf. Während sich **89** ( $T_m = 99$ -101 °C) bei 173 °C zersetzt, wird für **90** ein Schmelzpunkt von 198 °C erhalten.

Um Verunreinigungen durch Edukte auszuschließen wurde eine Darstellung von hochreinem Iodoferrocen **87** etabliert. Vor einigen Jahren konnte von GOELTZ *et al.* eine Methode zur einfachen Reinigung des bei der Darstellung von **87** entstehenden Gemisches aus Ferrocen und  $\text{FcI}$  (1.5:1) beschrieben werden.<sup>[11]</sup> Hierbei soll mit einer gesättigten wässrigen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung selektiv Ferrocen zum wasserlöslichen Ferrocenium-Ion oxidiert werden, wobei hochreines Iodoferrocen in der organischen Phase verbleibt. Bei der Reproduzierung dieser Ergebnisse konnte allerdings auch die Oxidation des Iodoferrocens durch Fällung von  $[\text{FcI}]\text{PF}_6$  mit  $\text{KPF}_6$  nachgewiesen werden. Wird das Verhältnis  $\text{FcH}/\text{FcI}$  mittels GC-MS bestimmt, so kann bei Verwendung einer verdünnten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung die für die selektive Oxidation von  $\text{FcH}$  notwendige Menge an  $\text{FeCl}_3$  bestimmt und so die ungewollte Oxidation von  $\text{FcI}$  unterbunden werden. Da das Rohprodukt vor der Reinigung hauptsächlich aus Ferrocen besteht, wird bei dieser Methode viel Nebenprodukt produziert, weswegen eine Optimierung der Synthese essentiell war. Durch Zusatz von 10 mol%  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und der Verwendung von zwei Äquivalenten  $^t\text{BuLi}$  für die Deprotonierung von Ferrocen kann nach Umsetzung mit elementarem Iod Iodoferrocen bereits in einem Überschuss ( $\text{FcH}/\text{FcI}$ : 1:16) erhalten werden (Schema 2.60). Das Verhältnis wurde mittels GC-Massenspektrometrie ermittelt, wobei keine Bildung des diiodierten Ferrocens nachgewiesen werden konnte.





**Schema 2.60:** Optimierte Synthese von **87** und Reinigung durch Oxidation von FcH.

Für die anschließende oxidative Reinigung des Produktgemisches wurden verschiedene Oxidationsmittel untersucht. Durch den elektronenziehenden Iodo-Substituenten ist das Reduktionspotential von FcI um 155 mV<sup>[224]</sup> positiver als das Potential von Ferrocen ( $E_{1/2} = 400$  mV vs. NHE).<sup>[225]</sup> Durch Vergleich der in Tabelle 2.6 angegebenen Potentiale kann die oxidative Wirkung von FeCl<sub>3</sub> gegenüber FcI auch durch die Theorie bestätigt werden. Zusätzlich wird deutlich, dass bei Verwendung von Iod anstelle FeCl<sub>3</sub> die ungewollte Oxidation von **87** unterbunden werden kann. Zur Aufreinigung wurde folglich das Rohprodukt in Pentan gelöst und mit KI<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O extrahiert, wodurch das Ferrocenium-Salz in die wässrige Phase überführt werden sollte. Es konnte nachgewiesen werden, dass Iod aus der wässrigen Phase ausgewaschen wird und die Oxidation anschließend in der organischen Phase stattfindet. Das gebildete Ferrocenium-Salz setzt sich an der Phasengrenze als zäher Niederschlag ab, was die Aufarbeitung erschwert.

**Tabelle 2.6:** Reduktionspotentiale untersuchter Oxidationsmittel.<sup>[225]</sup>

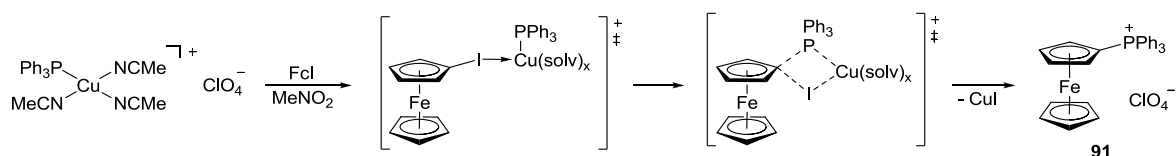
Oxidationsmittel	$E_{1/2}$ / mV vs. NHE <sup>a</sup>
FeCl <sub>3</sub>	771
KI <sub>3</sub>	536
I <sub>2</sub>	535
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	358

<sup>a</sup>NHE: Normalwasserstoffelektrode.

Durch Verwendung von Iod in Et<sub>2</sub>O kann die Fällung des Ferrocenium-Salzes genutzt und eine einfache Abtrennung durch Filtration erzielt werden. Überschüssiges Iod kann anschließend durch Extraktion mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung im Zweiphasensystem entfernt werden. Durch Zugabe eines Überschusses Iod während der Aufarbeitung des Produktgemisches kann auf diese Weise eine direkte Fällung von nicht umgesetztem Ferrocen erzielt werden, was den oben genannten aufwendigen Oxidationsschritt überflüssig macht. Obwohl das Reduktionspotential von K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] mit  $E_{1/2} = 358$  mV zu schwach für eine Oxidation von Ferrocen scheint, kann bei der Reaktion einer wässrigen Lösung des roten Blutlaugensalzes mit einer Pentan-Lösung aus FcH/FcI (1:1) eine Blaufärbung der wässrigen Phase beobachtet werden. Es wird davon ausgegangen, dass unter den gegebenen Bedingungen die Reduktionspotentiale beeinflusst werden, sodass eine Oxidation mit K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] möglich ist.

Teile dieser Ergebnisse wurden während der Ausarbeitung dieser Arbeit von INKPEN *et al.* publiziert. Dies betrifft die Optimierung der Synthesevorschrift für Iodoferrocen sowie die Verwendung einer verdünnten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung zur Abtrennung von Ferrocen.<sup>[226]</sup>

Mit reinem Iodoferrocen **87** wurde die kupfervermittelte Kupplung mit Phosphinen intensiv untersucht. Von SATO wurde ein Mechanismus für die Kupplung beschrieben bei dem im ersten Schritt das Phosphin einen MeCN-Liganden unter der Bildung eines Kupfer-Phosphin-Komplexes verdrängt (Schema 2.61). Dieser bildet über das Kupfer-Atom eine Präkoordination an den Iodo-Substituenten von **87** aus. Über einen viergliedrigen Übergangszustand wird das Phosphin unter Bildung des Phosphonium-Salzes **91** (Ausbeute: 81%) übertragen und Kupferiodid als Nebenprodukt ausgefällt.

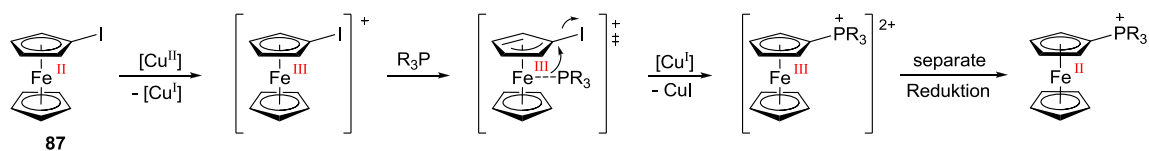


**Schema 2.61:** Von SATO postulierter Mechanismus für die Darstellung von **91** (solv = MeCN oder MeNO<sub>2</sub>).<sup>[36]</sup>

In einer analogen Reaktion mit Bromoferrocen konnte ebenfalls die Bildung von **91** beobachtet werden, die Ausbeute lag mit 36% allerdings deutlich niedriger. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung des jeweiligen Kupferhalogenids eine Triebkraft der Reaktion darstellt. Zusätzlich konnte eine starke Lösungsmittelabhängigkeit festgestellt werden. Die Bildung von **91** konnte nur bei Verwendung von Nitromethan beobachtet werden, wohingegen in Acetonitril oder Pyridin das Edukt quantitativ zurückgewonnen wurde. Die Autoren erklären dies mit der stärkeren Affinität der koordinierenden Lösungsmittel für  $\text{Cu}^+$ -Ionen,<sup>[227]</sup> wodurch die Konzentration des für die Kupplung essentiellen Kupfer-Phosphin-Komplexes sinkt. Beim Lösen von  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{ClO}_4$  in Nitromethan unter Anwesenheit von  $\text{Ph}_3\text{P}$  konnte eine Farbänderung der anfangs farblosen Verbindung nach grün beobachtet werden, was auf einen Ligandenaustausch zurückgeführt wurde. Bei der anschließenden Zugabe von Iodoferrocen **87** färbte sich die Reaktionslösung rot und ein farbloser Niederschlag von Kupferiodid wurde gebildet.

Während der Reproduzierung dieser Reaktion konnte bei der Bildung des Kupfer-Phosphin-Komplexes ebenfalls eine Farbänderung nach grün beobachtet werden, jedoch färbte sich die Reaktionslösung bei der anschließenden Zugabe von **87** dunkelblau, was auf eine Oxidation des Eisen-Zentrums hinweist. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass beim Lösen von  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{ClO}_4$  in Nitromethan das Kupfer-Atom oxidiert wird. Unter den gegebenen Bedingungen weist das Redoxpotential des jeweiligen  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexes<sup>[228]</sup> einen positiveren Wert auf als Iodoferrocen, wodurch bei Kontakt von **87** mit der kupferhaltigen Lösung eine Oxidation zum Iodoferrocenium-Ion stattfinden kann. Im Vergleich mit **87** weist dieses Kation eine größere

Elektrophilie auf, wodurch ein nukleophiler Angriff des Phosphins an das Eisen-Atom ermöglicht wird. Durch Insertion des Phosphins in die C–I-Bindung kann unter Bildung von Kupferiodid das oxidierte Ferrocenylphosphonium-Salz generiert werden. Dieses muss während der Aufarbeitung mit einem Reduktionsmittel in das gewünschte Produkt überführt werden (Schema 2.62).



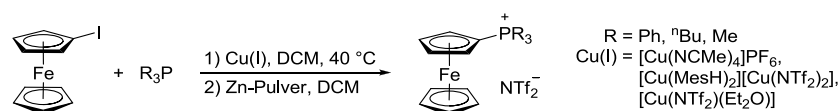
**Schema 2.62:** Denkbarer Mechanismus über die Oxidation von Iodoferrocen **87**.

Der erste Schritt, die Koordination des Phosphins an das Kupferatom des entsprechenden Präkursors, konnte durch die Umsetzungen unterschiedlicher Phosphine  $R_3P$  ( $R = Ph, ^nBu, Me$ ) mit den Komplexen  $[Cu(NCMe)_4]PF_6$ ,  $[Cu(\eta^3-MesH)_2][Cu(NTf_2)_2]$  **88** und  $[Cu(NTf_2)(Et_2O)]$  **89** in MeCN nachgewiesen werden. Für alle Komplexe konnte  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch jeweils die Bildung eines breiten Singulets beobachtet werden, das auf einen geringen Einfluss des Anions schließen lässt. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome der erhaltenen Komplexe weisen mit zunehmendem Elektronenreichtum der Phosphine  $R_3P$  eine größere Hochfeldverschiebung ( $R = Ph$ : 1.4 ppm;  $^nBu$ : -5.3;  $Me$ : -39.1 ppm) auf. Bei Verwendung der *in situ*-generierten Kupfer-Phosphin-Komplexe in der Kupplungsreaktion konnte eine unterschiedliche Reaktivität nachgewiesen werden. Während  $Ph_3P$  und  $Me_3P$  nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden einen vollständigen Umsatz des Kupfer-Komplexes zeigten, verlief die Umsetzung mit  $^nBu_3P$  wesentlich langsamer.

Die Untersuchung unterschiedlicher Lösungsmittel gab einen Hinweis auf die Notwendigkeit der Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes. In den oxidierenden Lösungsmitteln Nitromethan, Dichlormethan konnte ein hoher Umsatz beobachtet werden. In Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Methanol konnten nur Spuren des Produkts nachgewiesen werden. Durch die Oxidation von Iodoferrocen kann Kupfer(I) zurückgebildet werden, das nach Substitution des Iodo-Substituenten Kupferiodid bilden kann. Die Entstehung von Kupferiodid kann nach Abtrennung des grauen Feststoffs durch Filtration und anschließender Durchführung qualitativer Nachweisreaktionen bestätigt werden. Beim Erhitzen des mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzten Niederschlags konnte die Bildung von Iod-Dämpfen beobachtet werden. Die Anwesenheit von Kupfer konnte bei Versetzen des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure und einigen Tropfen Wasserstoffperoxid durch die Auflösung des Feststoffs unter Bildung einer grünen Lösung nachgewiesen werden.

Die Koordination eines Nukleophils an das Eisen-Zentrum wurde bereits bei der Cyanierung von Ferrocenium-Kationen vermutet.<sup>[229]</sup> Vor kurzem konnte von BABIN *et al.* durch quantenmechanische Rechnungen ein ähnlicher Mechanismus für die Umsetzung von  $[\text{FcH}]\text{PF}_6$  mit verschiedenen Azolen beschrieben werden.<sup>[230]</sup> Bei dieser Reaktion werden allerdings nur geringe Ausbeuten erzielt. Aufgrund der Polarität der C–I-Bindung kann davon ausgegangen werden, dass die Substitution des Iodo-Substituenten leichter abläuft als die des Protons.

Im letzten Schritt wird das oxidierte Ferrocenylphosphonium-Salz durch ein externes Reduktionsmittel oder Cu(I) in das gewünschte Produkt überführt. Zur Freisetzung des Produkts können hierzu Natriumdithionit, Natriumborhydrid oder Zinkpulver verwendet werden. Bei der Verwendung der Natrium-Salze erfolgt die Reduktion nur unter Anwesenheit von Wasser, was die Aufarbeitung und Trocknung des Produkts erschwert. Die Reduktion mit Zinkpulver kann in einer heterogenen Reaktion in DCM durchgeführt werden, wodurch das Produkt nach Filtration erhalten werden kann (Schema 2.63).

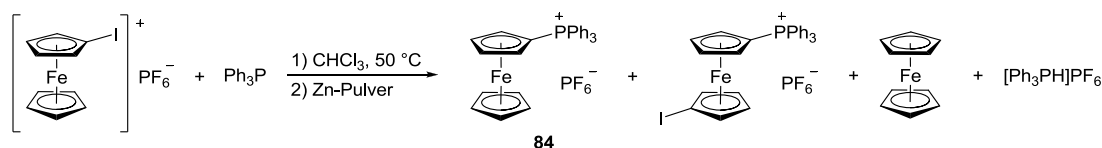


**Schema 2.63:** Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Kupplungsreaktionen.

Als Nebenprodukt der Kupplungsreaktion konnte nach Extraktion des oxidierten Ferrocenylphosphonium-Salzes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  mittels GC-MS neben nicht umgesetztem Iodoferrocen hauptsächlich Biferrocen detektiert werden. RAUSCH konnte zeigen, dass Iodoferrocen nicht nur mit Kupferbronze, sondern auch mit Kupfer(I)-Salzen in einer ULLMANN-Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen quantitativ Biferrocen bildet.<sup>[15b]</sup> Durch diese unerwünschte Nebenreaktion wird kein vollständiger Umsatz des Kupfer-Phosphin-Komplexes erzielt, wodurch das Produkt mit diesem verunreinigt vorliegt. Da eine Abtrennung nicht erfolgreich verlief, eignet sich die kupfervermittelte C–P-Kupplungsreaktion nicht als generelle Synthese für hochreine Ferrocenylphosphonium-Verbindungen.

Um die ULLMANN-Kupplung von Iodoferrocen auszuschließen wurde die Reaktion von  $[\text{FcI}]\text{PF}_6$ <sup>[231]</sup> mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Chloroform untersucht (Schema 2.64). Hierbei konnten mittels ESI-Massenspektrometrie neben  $[\text{FcPPh}_3]\text{PF}_6$  **84**, dem protonierten Phosphin und Spuren von Ferrocen auch eine Verbindung nachgewiesen werden, die auf die Substitution eines Protons durch  $\text{Ph}_3\text{P}$  hindeutet. Zwar konnte die in Schema 2.64 angegebene Struktur nicht eindeutig bewiesen werden, allerdings ist die Substitution eines Protons am substituierten Cp-Ring aufgrund der höheren Elektronendichte unwahrscheinlich. Das freiwerdende Proton kann mit überschüssigem Phosphin reagieren, was das Auftreten von  $[\text{Ph}_3\text{PH}]^+$  erklärt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch die Reaktion von  $[\text{FcH}]\text{PF}_6$ <sup>[232]</sup> mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  in MeCN untersucht. Hierbei

konnte nach Reduktion **84** als Hauptprodukt identifiziert werden. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnten weitere Nebenprodukte nachgewiesen werden.



**Schema 2.64:** Umsetzung von  $[\text{FcI}]\text{PF}_6$  mit  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

## Charakterisierung der Ferrocenylphosphonium-Verbindungen

Die Halogenid-Salze  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{X}$  **56-62** weisen meist einen Schmelzpunkt weit oberhalb von 100 °C auf und zersetzen sich in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 300 °C (Tabelle 2.7, links). Die Schmelzpunkte weisen mit zunehmender Kettenlänge keinen einheitlichen Trend auf. Allerdings zeigen die analogen Phenylphosphonium-Verbindungen  $[\text{PhPMe}_2\text{R}]\text{X}$  ein ähnliches Verhalten ( $\text{R} = \text{Me}$ :  $T_m = 238.9$  °C;<sup>[233]</sup>  $\text{R} = {}^n\text{Pr}$ :  $T_m = 118$  °C;<sup>[234]</sup>  $\text{R} = {}^n\text{Bu}$ :  $T_m = 132$  °C<sup>[235]</sup>). Die Überführung der Halogenide in die  $\text{NTf}_2$ -Salze **63-69** bewirkt eine drastische Senkung des Schmelzpunkts. Da viele Verbindungen als unterkühlte Schmelzen erhalten wurden, konnte kein exakter Trend bestimmt werden. Die Schmelzpunkte liegen jedoch stets unterhalb von 100 °C, sodass diese Verbindungen ausnahmslos ionische Flüssigkeiten darstellen. Zusätzlich bewirkt der Anionenaustausch eine höhere thermische Stabilität der Phosphonium-Verbindungen, was in vorangegangenen Untersuchungen bereits beobachtet wurde.<sup>[236]</sup> Die  $\text{NTf}_2$ -Salze weisen gemäß TGA-Messungen alle eine Zersetzungstemperatur weit oberhalb von 300 °C auf (Tabelle 2.7, rechts).

**Tabelle 2.7:** Thermische Eigenschaften und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{NTf}_2$ ).

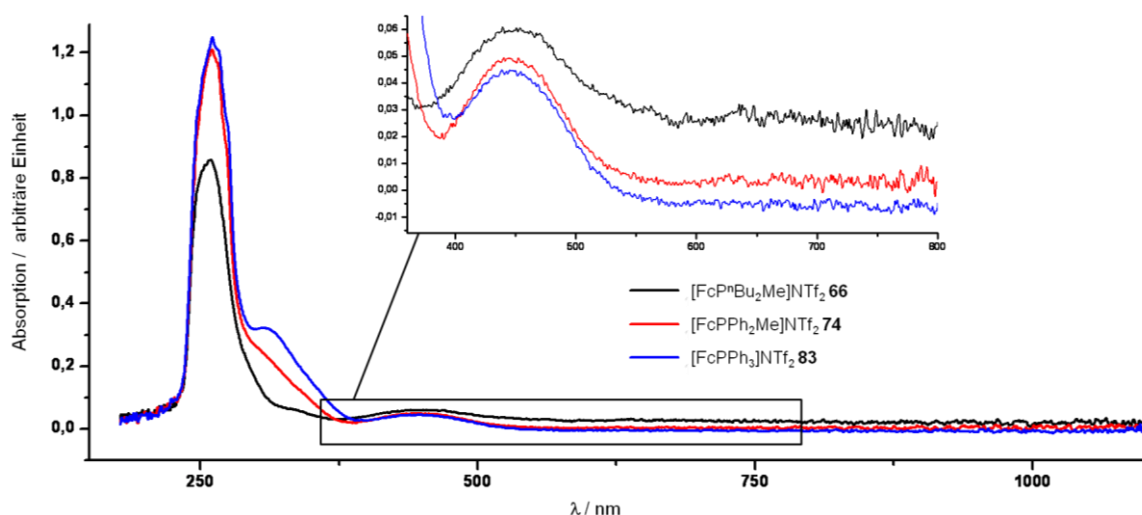
$\text{X} = \text{Hal}$	$T_m^a / ^\circ\text{C}$	$T_d^a / ^\circ\text{C}$	$\delta_p / \text{ppm}$	$\text{X} = \text{NTf}_2$	$T_m (T_g)^b / ^\circ\text{C}$	$T_d^c / ^\circ\text{C}$	$\delta_p / \text{ppm}$
<b>56</b>	276.9	299.7	25.0 <sup>d</sup>	<b>63</b>	- <sup>f</sup> (-30.6)	353.4	25.0 <sup>d</sup>
<b>57</b>	125.6	200.4	26.2 <sup>e</sup>	<b>64</b>	40.3 (-41.7)	356.1	26.9 <sup>e</sup>
<b>58</b>	155.0	217.2	26.5 <sup>e</sup>	<b>65</b>	- <sup>f</sup> (-42.0)	361.4	27.3 <sup>e</sup>
<b>59</b>	- <sup>f</sup>	- <sup>f</sup>	29.4 <sup>e</sup>	<b>66</b>	- <sup>f</sup> (-38.6)	359.1	30.0 <sup>e</sup>
<b>60</b>	119.4	235.6	35.4 <sup>e</sup>	<b>67</b>	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>	33.7 <sup>e</sup>
<b>61</b>	106.7	245.2	30.7 <sup>e</sup>	<b>68</b>	43.7 (-41.5)	343.7	31.8 <sup>e</sup>
<b>62</b>	129.3	268.7	31.6 <sup>e</sup>	<b>69</b>	72.4 <sup>a</sup> (- <sup>e</sup> )	329.8	32.1 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> optische Schmelzpunktbestimmung; <sup>b</sup> bestimmt mittels DSC; <sup>c</sup> TGA-Messungen (5%iger Gewichtsverlust); <sup>d</sup> in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; <sup>e</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>f</sup> unterkühlte Schmelze; <sup>g</sup> nicht gemessen.

Die elektronenschiebenden Phosphoratome der Ferrocenylphosphine werden durch Quartärnisierung in eine elektronenziehende Phosphonium-Gruppe umfunktioniert. Dies wirkt sich nicht nur auf die thermischen Eigenschaften, sondern auch auf die chemischen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Salze aus, wohingegen sich die unterschiedlichen Anionen nur marginal auf

die Verschiebungen auswirken (Tabelle 2.7). Der negative induktive Effekt der Phosphonium-Gruppen bewirkt eine starke Tieffeldverschiebung im Vergleich mit den jeweiligen Ferrocenylphosphinen ( $\Delta\delta_p \sim 72$  ppm). Dieser Trend lässt sich auch bei den Protonen der Cp-Ringe des Ferrocen-Gerüsts beobachten, was mit früheren Studien über Substitutionseffekte auf die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen in monosubstituierten Ferrocenen im Einklang ist.<sup>[237]</sup>

Aufgrund der beabsichtigten Anwendung der ferrocenbasierten Phosphonium-Verbindungen als Redoxmediatoren in farbstoffsensibilisierten Solarzellen kommt dem Absorptionsverhalten dieser Verbindungen eine große Bedeutung zu. Um die Quantenausbeute der eingesetzten Farbstoffe nicht zu mindern, sollten die eingesetzten Redoxmediatoren möglichst niedrige Absorptionsbanden im Spektralbereich des sichtbaren Lichts aufweisen. In Abbildung 2.6 sind die UV/Vis-Spektren unterschiedlich substituierter FcILs abgebildet. Die Alkylkettenlänge hat hierbei keinen Einfluss auf das Absorptionsverhalten.



**Abbildung 2.6:** UV/Vis-Spektren verschiedener FcILs (0.2 mM in DCM); der Ausschnitt zeigt den Spektralbereich des sichtbaren Lichts.

Wie zu erwarten war, liegen die Absorption und der Extinktionskoeffizient der einzelnen Phosphonium-ILs im Bereich von Ferrocen ( $\lambda_{\text{FcH}} = 225$  nm ( $\epsilon = 5250$  M $^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) in EtOH).<sup>[3]</sup> Hierbei weisen die alkylsubstituierten Verbindungen ( $\lambda = 259$  nm ( $\epsilon = 4481$  M $^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )) einen weitaus niedrigeren Extinktionskoeffizienten auf als die phenylsubstituierten Komplexe **74** ( $\lambda = 261$  nm ( $\epsilon = 6281$  M $^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )) und **83** ( $\lambda = 261$  nm ( $\epsilon = 6499$  M $^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )). Im Spektralbereich des sichtbaren Lichts hingegen werden für alle Verbindungen sehr geringe Extinktionskoeffizienten beobachtet (Tabelle 2.8). Zusätzlich zur Hauptabsorption im Bereich von 260 nm und der zusätzlichen Bande im Spektralbereich des sichtbaren Lichts weist [FcPPH<sub>3</sub>]NTf<sub>2</sub> **83** ein drittes Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 308$  nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 1628$  M $^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  auf, das den Phenylresten zugeordnet werden kann.

**Tabelle 2.8:** Ausgewählte Absorptionsbanden und Extinktionskoeffizienten.

Verb.	$\lambda_{\max}$ / nm	$\varepsilon$ / M <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ / nm	$\varepsilon$ / M <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>
<b>66</b> <sup>a</sup>	259	4481	450	- <sup>c</sup>
<b>74</b> <sup>a</sup>	261	6281	447	241
<b>83</b> <sup>a</sup>	261	6499	447	230
[Me <sub>4</sub> N]I <sub>3</sub> <sup>b</sup>	292	45800	362	25000

<sup>a</sup> in DCM; <sup>b</sup> in 1,2-Dichlorethan; <sup>c</sup> nicht bestimmbar.

Ein Vergleich dieser Werte mit den Absorptionseigenschaften von [Me<sub>4</sub>N]I<sub>3</sub><sup>[124]</sup> zeigt, dass die ferrocenbasierten Verbindungen im nahen UV-Bereich bis zu zehnmal und im Spektralbereich des sichtbaren Lichts sogar über hundertmal geringere Extinktionskoeffizienten besitzen. Dies ist ein großer Vorteil der Ferrocenylphosphonium-ILs gegenüber dem bisher als Redoxmediator in DSSCs am meisten genutzten Redoxpaar I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Die Leitfähigkeit einiger ferrocenbasierter ILs wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie ermittelt. In Tabelle 2.9 sind die ionischen Leitfähigkeiten  $\sigma_{\text{DC}}$  bei unterschiedlichen Temperaturen angegeben. Die fehlenden Messwerte für **74** im Temperaturbereich von 20 °C bis 40 °C können auf eine zu hohe Viskosität der Probe bei diesen Temperaturen zurückgeführt werden.

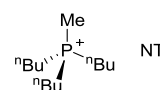
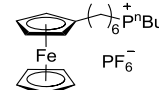
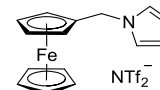
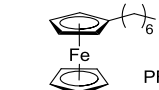
**Tabelle 2.9:** Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeiten  $\sigma_{\text{DC}}$  [mS·cm<sup>-1</sup>] ausgewählter FcILs.

Verbindung	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>66</b>	0.31	0.66	1.30	2.38	4.06	6.40	9.62
[FcP <sup>n</sup> Hex <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>73</b>	0.43	0.89	1.70	2.95	4.74	7.27	10.58
[FcPPh <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>74</b>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	0.21	0.56	1.24	2.47

<sup>a</sup> nicht messbar.

Ein Vergleich der Messwerte mit literaturbekannten ionischen Flüssigkeiten ist in Tabelle 2.10 abgebildet. Hierbei zeigt sich, dass die alkylsubstituierten FcILs **66** und **73** Leitfähigkeiten im Bereich der nicht-redoxaktiven Phosphonium-IL [P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PMe]NTf<sub>2</sub><sup>[238]</sup> aufweisen. Im Vergleich mit literaturbekannten ferrocenbasierten ionischen Flüssigkeiten zeigen die neuen Verbindungen stets höhere Leitfähigkeiten. Die bisher literaturbekannten phosphoniumbasierten FcILs offenbaren aufgrund ihrer hohen Viskositäten sehr geringe Leitfähigkeiten.<sup>[45]</sup>

**Tabelle 2.10:** Ionische Leitfähigkeiten verschiedener ionischer Flüssigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen.

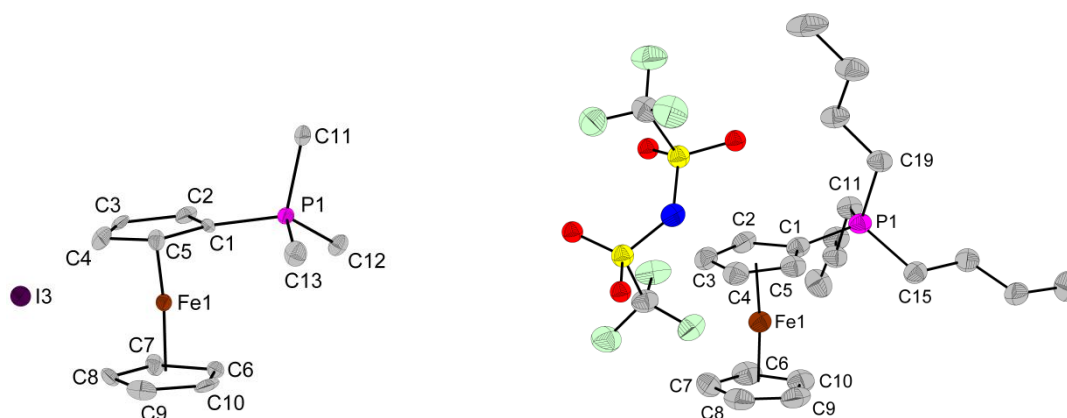
Vergleichs- verbindung				
	[P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> PMe]NTf <sub>2</sub>	[Fc(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub>	[FcCH <sub>2</sub> MIm]NTf <sub>2</sub>	[Fc(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> BIm]PF <sub>6</sub>
$\sigma_{\text{DC}}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	0.42 (25 °C) <sup>[238]</sup> - <sup>a</sup>	0.02 (36 °C) <sup>[45]</sup> 0.13 (80 °C) <sup>[45]</sup>	0.10 (25 °C) <sup>[61c]</sup> 2.17 (75 °C) <sup>[61c]</sup>	- <sup>a</sup> 0.39 (75 °C) <sup>[61a]</sup>

<sup>a</sup> keine Angabe.

Die höchsten Werte werden hierbei von [Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> erzielt, das jedoch bei 80 °C eine fast zwanzigfach geringere Leitfähigkeit als die hochviskose phenylsubstituierte IL **74**

aufweist. Im Bereich der imidazoliumbasierten FcILs wird für die mit  $[\text{Fc}(\text{CH}_2)_6\text{P}^n\text{Bu}_3]\text{PF}_6$  vergleichbare FcIL  $[\text{Fc}(\text{CH}_2)_6\text{BIm}]\text{PF}_6$  [61a] ein nur geringfügig höherer Wert gemessen, wohingegen  $[\text{FcCH}_2\text{MIm}]\text{NTf}_2$  eine mit **74** vergleichbare Leitfähigkeit erkennen lässt. Die alkylsubstituierten FcILs  $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  **66** und  $[\text{FcP}^n\text{Hex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  **73** sind hingegen um das Fünffache leitfähiger. Mit zunehmender Temperatur nimmt dieser Unterschied ab, was auf unterschiedliche Aktivierungsenergien für den Ladungstransport innerhalb der verschiedenen ILs zurückgeführt werden könnte.

Von drei unterschiedlich substituierten Phosphonium-Verbindungen konnten im Zuge dieser Arbeit Kristalle für röntgenkristallographische Untersuchungen erhalten werden. Die Molekülstrukturen der alkylsubstituierten Komplexe **56** und **69** sind in Abbildung 2.7 und die Molekülstruktur der phenylsubstituierten Verbindung **84** in Abbildung 2.8 dargestellt. Einkristalle von **56** konnten aus einer gesättigten Chloroform-Lösung und von **69** sowie **84** durch langsame Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in konzentrierte MeCN-Lösungen der jeweiligen Verbindungen erhalten werden.



**Abbildung 2.7:** Molekülstruktur von **56** (links) und **69** (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Iodid-Ion von **56** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **56**: C1-P1 1.764(6), Me-P1 *av* 1.771(6), C1-C2 1.443(8), C2-C3 1.426(8), C3-C4 1.423(9), C4-C5 1.422(9), C5-C1 1.416(9), C6-C7 1.426(9), C7-C8 1.430(9), C8-C9 1.411(9), C9-C10 1.391(9), C10-C6 1.425(9),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-Fe1}$  1.637(1),  $\text{C}_{\text{Cp},i'}\text{-Fe1}$  1.655(1),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-Fe1-C}_{\text{Cp},i'}$  174.2(6),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-C1-P1}$  176.0(5),  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-P1-C}_{\text{alkyl}}$  *av* 110.0(3),  $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-P1-C}_{\text{alkyl}}$  *av* 108.9(3). **69**: C1-P1 1.772(3),  $^n\text{Bu-P1}$  *av* 1.798(3), C1-C2 1.426(5), C2-C3 1.411(6), C3-C4 1.410(6), C4-C5 1.416(6), C5-C1 1.439(5), C6-C7 1.411(6), C7-C8 1.414(6), C8-C9 1.402(6), C9-C10 1.398(6), C10-C6 1.425(6),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-Fe1}$  1.643(1),  $\text{C}_{\text{Cp},i'}\text{-Fe1}$  1.649(1),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-Fe1-C}_{\text{Cp},i'}$  174.2(3),  $\text{C}_{\text{Cp},i}\text{-C1-P1}$  172.9(2),  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-P1-C}_{\text{alkyl}}$  *av* 109.8(1),  $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-P1-C}_{\text{alkyl}}$  *av* 109.1(2).

**56** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{a}3$  mit 24 identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die in der Elementarzelle vorhandenen Iodid-Ionen sind symmetrieunabhängig und können daher nicht unterschieden werden. Die Packung zeigt schwache C-H $\cdots$ I Kontakte mit einem minimalen Abstand von 311.4 pm. Dieser ist signifikant geringer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (335 pm).<sup>[239]</sup> Die P $\cdots$ I-Abstände variieren zwischen 480 pm und 800 pm und weisen ähnlich wie andere Phosphonium-Salze keine direkten P $\cdots$ I Anion-Kation-Wechselwirkungen auf.<sup>[233,240]</sup> Verbindung **69** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$



Aufgrund der zum Teil schlechten Qualität der Kristalle und der damit recht großen Standardabweichungen lassen sich keine Aussagen über den elektronischen Einfluss der unterschiedlichen Reste am Phosphoratom auf die Elektronendichte am Eisenatom und damit auf das Redoxpotential der jeweiligen Verbindungen treffen.

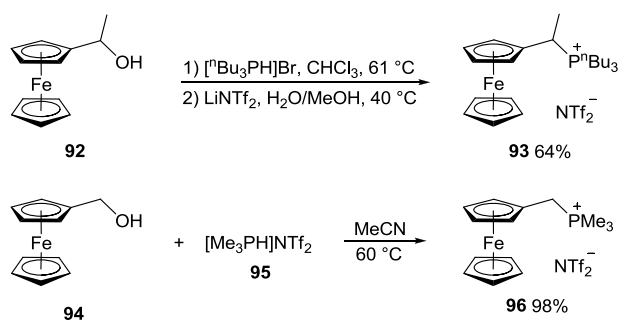
ORTEP diagram of the molecular structure of the Fe(II) complex. The structure shows a central iron atom (Fe1) coordinated by a bidentate ligand (P1) and a monodentate ligand (C1). The ligand P1 is a 1,3-bis(phenylthio)propane derivative, and C1 is a thiolate group. The structure is shown with thermal ellipsoids at the 50% probability level.

Die Phosphor-Atome sind in allen drei Komplexen verzerrt tetraedrisch umgeben und die Abstände der Phosphor-Alkyl-Bindungen sind für **56** ( $1.772 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ pm}$ ) und **68** ( $1.797 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ pm}$ ) nahezu konstant und minimal kürzer als für den durchschnittlichen Abstand eines Phosphoratoms zu einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom ( $1.840 \text{ \AA}$ ).<sup>[242]</sup> Die Phosphor-Phenyl-Bindungslängen in **84** liegen mit einem durchschnittlichen Wert von  $1.796 \text{ \AA}$  im Bereich der Vergleichsverbindungen.<sup>[35a,241]</sup> Eine ähnliche Situation wird für die P-C1-Bindungen beobachtet. Diese nehmen zwar von **56** nach **84** kontinuierlich zu, die Abweichungen liegen allerdings im Rahmen der  $3\sigma$ -Grenze. Im Vergleich mit Cyclopentadienyliden-Phosphoranen ( $\text{Ph}_2\text{MePC}_5\text{H}_4$ :<sup>[207b]</sup>  $1.727 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$ :<sup>[243]</sup>  $1.718 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ph}_2\text{MePCp}^{\text{TM}}$ :<sup>[208]</sup>  $1.714 \text{ \AA}$ ) werden längere Bindungsabstände beobachtet. Bei einer  $\eta^5$ -Koordination der Phosphorane wird weniger negative Ladungsdichte in leere Orbitale der Phosphonium-Gruppe delokalisiert. Daher wird anders als im freien Liganden bei keinem Komplex eine signifikante Verkürzung der P-C1-Bindungen oder eine Änderung der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängen (**56**:  $1.426 \text{ \AA} \pm 1 \text{ pm}$ ; **69**:  $1.420 \text{ \AA} \pm 1 \text{ pm}$ ; **84**:  $1.428$

Å  $\pm$  2 pm) beobachtet. Interessanterweise werden trotz des sterischen Anspruchs der Phosphonium-Gruppen für den Abstand des Eisenatoms zum substituierten Cp-Ring kürzere Abstände (**56**: 1.637 Å; **69**: 1.643 Å; **84**: 1.636 Å) als zum unsubstituierten Cp-Ring (**56**: 1.655 Å; **69**: 1.649 Å; **84**: 1.653 Å) beobachtet. Der Torsionswinkel zwischen den zwei Ebenen, die durch die Cp-Ringe aufgespannt werden, ist für die alkylsubstituierten Verbindungen mit 5.3° für **56** und 5.5° für **69** etwas größer als für den phenylsubstituierten Komplex **84** (3.8°). Die auf FcPPh<sub>2</sub> basierenden Vergleichsverbindungen (4.7° bzw. 3.6°) liegen im Bereich von **84**, was den Einfluss der Phenyl-Reste offenbart. Aus sterischen Gründen liegen die Phosphoratome der drei Komplexe jeweils oberhalb der vom substituierten Cp-Ring aufgespannten Ebene (**56**: 13.3 pm; **69**: 21.0 pm; **84**: 20.4 pm). Alle drei Ferrocen-Gerüste weisen eine nahezu ekliptische Anordnung auf, wobei die Abweichung im Bereich der Vergleichsverbindungen liegen (**56**: 9.4°; **69**: 0.1°; **84**: 4.9°).

### Ferrocenbasierte Phosphonium-Verbindungen mit C<sub>1</sub>-Spacer

Neben dem Einfluss einer direkt an den Cp-Ring von Ferrocen gebundenen Phosphonium-Gruppe sollte auch die Auswirkung unterschiedlicher C<sub>1</sub>-Spacer auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen untersucht werden. Durch Umsetzung von aliphatischen Alkoholen mit Phosphenen unter Anwesenheit von BRØNSTED-Säuren lassen sich in einer Kondensationsreaktion Phosphonium-Verbindungen sehr einfach darstellen.<sup>[244]</sup> Im Zuge dieser Arbeit wurden die literaturbekannten Ferrocenylcarbinole FcCHMeOH **92**<sup>[245]</sup> und FcCH<sub>2</sub>OH **94**<sup>[246]</sup> in die unterschiedlich substituierten Phosphonium-Verbindungen **93** und **96** überführt (Schema 2.65).



Schema 2.65: Synthese der Phosphonium-Verbindungen **93** und **96**.

Für die Darstellung von **93** wurde eine zweistufige Syntheseroute über das entsprechende Bromid-Salz gewählt. Hierbei wurde im ersten Schritt der Alkohol **92** mit [<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PH]Br<sup>[247]</sup> in einer nahezu quantitativen Reaktion umgesetzt. Der anschließende Anionenaustausch mit LiNTf<sub>2</sub>

verlief ebenfalls selektiv. Aufgrund der bereits angesprochenen Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung von Verbindungen der Form  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{NTf}_2$  konnte **93** nur in einer Ausbeute von 64% isoliert werden, weshalb für die Darstellung von **96** eine modifizierte Synthesevorschrift verwendet wurde. Hierbei wurde im ersten Schritt das protonierte Phosphin  $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{NTf}_2$  **95** durch Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{P}$  mit  $\text{HNTf}_2$  in DCM in einer Ausbeute von 95% dargestellt. Das farblose Öl wurde anschließend mit **94** in MeCN zur Phosphonium-Verbindung **96** umgesetzt, die in einer Ausbeute von 98% erhalten wurde. **93** und **96** stellen phosphanstabilisierte Carbeniumionen dar, die auch als Fulven-Addukte beschrieben werden können.

Die Phosphonium-IL **93** wurde als orangefarbenes Öl, das nach mehreren Monaten erstarrte und **96** als orangefarbener Feststoff isoliert. Die thermische Stabilität nimmt durch den  $\text{C}_1$ -*Spacer* im Vergleich mit den Verbindungen der Form  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{NTf}_2$  ab, wobei die zusätzliche Methylgruppe in **93** eine weitere Senkung der Zersetzungstemperatur bewirkt (Tabelle 2.11). Dies könnte durch die elektronenschiebenden Eigenschaft der Methylgruppe und der damit stabilisierenden Wirkung des Carbeniumions  $[\text{FcCHMe}]^+$  erklärt werden. Die geringere Stabilität von **93** bzw. **96** im Vergleich mit Verbindungen der Form  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{NTf}_2$  kann auch mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Während bei den Komplexen mit direkt am Cp-Ring gebundener Phosphonium-Gruppe die jeweiligen Kationen  $[\text{FcPR}_2\text{R}']^+$  als einziges Fragment beobachtet werden, wird bei **93**  $[\text{FcCHMe}]^+$  und bei **96**  $[\text{FcCH}_2]^+$  als Hauptfragment gefunden. Der Zerfall erfolgt über das Carbeniumion.

**Tabelle 2.11:** Thermische Eigenschaften und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von **93** und **96**.

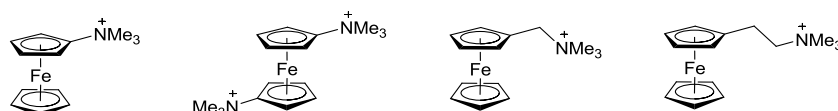
Verbindung	$T_m (T_g)^a / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\delta_p^b / \text{ppm}$
<b>93</b>	- <sup>c</sup> (-39.9)	288.4 <sup>d</sup>	34.7
<b>96</b>	70.1 <sup>e</sup> (- <sup>f</sup> )	310.1 <sup>e</sup>	25.4

<sup>a</sup> bestimmt mittels DSC; <sup>b</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>c</sup> unterkühlte Schmelze; <sup>d</sup> TGA-Messungen (5%iger Gewichtsverlust); <sup>e</sup> optische Schmelzpunktbestimmung; <sup>f</sup> nicht gemessen.

Auf die chemische Verschiebung der Phosphoratome hat die Methylgruppe nur einen geringen Einfluss. Im Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen  $[\text{FcPR}_3]\text{NTf}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ :  $\delta_p = 25.0 \text{ ppm}$ ;  $\text{R} = ^t\text{Bu}$ :  $\delta_p = 32.1 \text{ ppm}$ ) wird eine ähnliche Tieffeldverschiebung beobachtet. Aufgrund des Chiralitätszentrums in **93** spalten die Signale der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Positionen des substituierten Cp-Ringes auf, wodurch für jede CH-Gruppe ein Signalsatz erhalten wird.

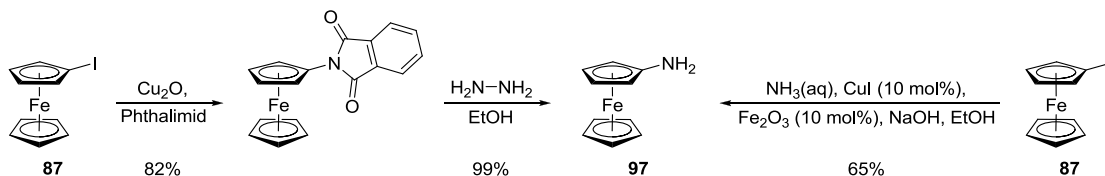
### 3.1.2 Ferrocenbasierte Ammonium-ILs

Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch ein genereller Zugang zu ammoniumbasierten FcILs etabliert werden. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Phosphor wird von einem geringeren Einfluss des Ammonium-Substituenten auf das Redoxpotential ausgegangen.<sup>[248]</sup> Bis dato sind nur wenige ferrocenbasierte Ammonium-Verbindungen bekannt (Schema 2.66). Da die Verbindungen meist als Halogenid-Salze isoliert wurden, sind generell hohe Schmelzpunkte beobachtet worden.



**Schema 2.66:** Bekannte Strukturmotive ferrocenbasierter Ammonium-Kationen.<sup>[249]</sup>

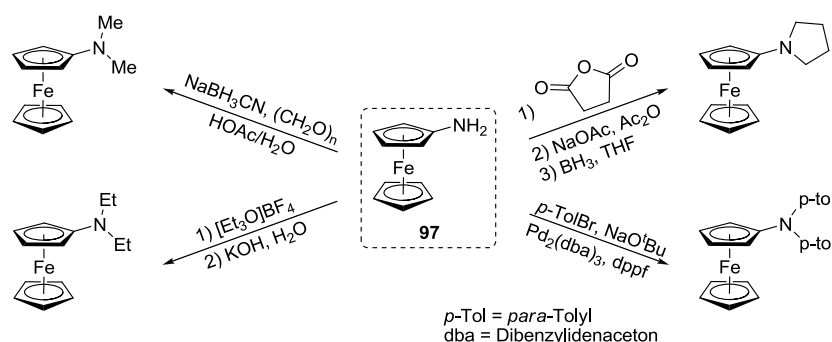
Ammonium-ILs mit einem Ferrocen-Rückgrat und einem Schmelzpunkte unterhalb von 100 °C sind bisher nicht beschrieben worden. Ein Vorteil gegenüber Phosphonium-ILs liegt in der Luftstabilität der entsprechenden Amine und damit der einfacheren Handhabung in der Synthese. Die Darstellung von substituierten Ferrocenylaminen geht in den meisten Fällen von FcNH<sub>2</sub> **97** aus, das über unterschiedliche Syntheserouten dargestellt werden kann.<sup>[16b,250]</sup> Die hauptsächlich genutzte, auf Iodoferrocen basierende dreistufige Syntheseroute verläuft über eine GABRIEL-Synthese. (Schema 2.67, links).<sup>[251]</sup>



**Schema 2.67:** Synthese von **97** über Ferrocenylphthalimid<sup>[251]</sup> und die Alkylierung von NH<sub>3</sub>.<sup>[252]</sup>

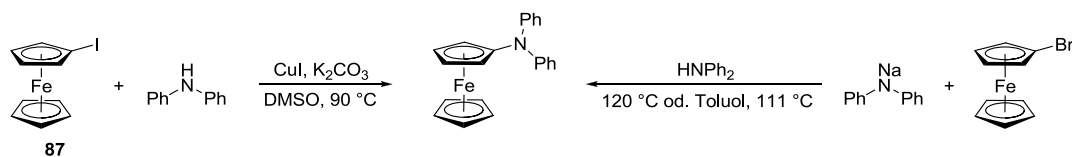
Vor kurzem wurde von LEONIDOVA *et al.* eine einstufige Synthese basierend auf Iodoferrocen **87** publiziert (Schema 2.67, rechts). Hierbei wird ein kostengünstiges Katalysatorsystem aus CuI und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (jeweils 10 mol%) und als Stickstoffquelle eine wässrige Ammoniaklösung verwendet.<sup>[252]</sup> Der Mechanismus für die Bildung von **97** ist nicht bekannt, die Ausbeute von 65% konnte in eigenen Arbeiten allerdings nicht reproduziert werden. Das gewünschte Ferrocenylamin **97** wurde stets nur in Spuren erhalten.

Die Alkylierung von **97** wurde bereits mehrfach beschrieben, wobei bisher keine generelle Route zur Einführung von Alkylsubstituenten etabliert werden konnte. In Schema 2.68 sind die bekannten Substitutionsreaktionen abgebildet.



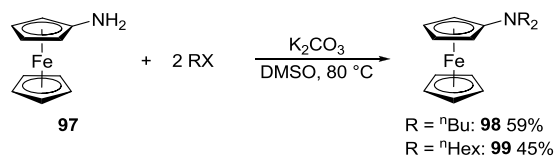
**Schema 2.68:** Verschiedene Verfahren zur Darstellung von  $\text{FcNR}_2$ .<sup>[253]</sup>

Arylsubstituenten werden meist über eine palladiumkatalysierte BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung an **97** eingeführt. Alternativ kann in einer ULLMANN-Kupplung von Iodoferrocen **87** mit Diphenylamin  $\text{FcNPh}_2$  dargestellt werden (Schema 2.69, links).<sup>[16d]</sup> Die Übertragung dieser Reaktion auf aliphatische Amine war allerdings nicht erfolgreich. Alternativ kann  $\text{FcNPh}_2$  in einer Salzeliminierungsreaktion durch die Umsetzung von  $\text{FcBr}$  mit Natriumdiphenylamid unter harschen Bedingungen dargestellt werden (Schema 2.69, rechts).<sup>[250b]</sup> Auch diese Reaktion ließ sich nicht auf alkylsubstituierte Amine übertragen.



**Schema 2.69:** Mögliche Synthesen von  $\text{FcNPh}_2$ ; links ULLMANN-Kupplung<sup>[16d]</sup> und rechts Salzeliminierung.<sup>[250b]</sup>

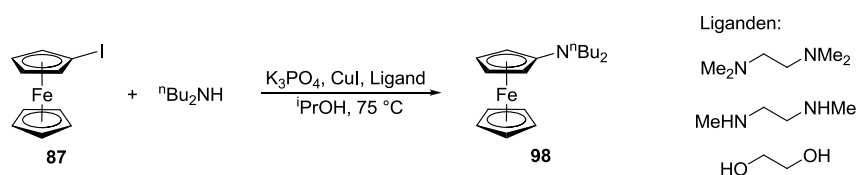
Aufgrund dieser Voruntersuchungen wurde die Alkylierung von  $\text{FcNH}_2$  **97** mit verschiedenen Alkylhalogeniden unter basischen Bedingungen weiter verfolgt. Hierbei müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt sein, dass weder die Bildung der quartären Ammoniumsalze noch Monoalkylierung erfolgt. Der Reaktionsfortschritt wurde deshalb mittels ESI-Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatografie verfolgt. Bei der Umsetzung von **97** mit n-Butylbromid und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  konnte nach zwei Tagen eine vollständige Umsetzung von **97** beobachtet werden (Schema 2.70). Eine qualitative Analyse mittels ESI-Massenspektrometrie ergab neben dem Hauptprodukt  $\text{FcN}^n\text{Bu}_2$  **98** unter ein Prozent des monosubstituierten Amins und ca. 10% des quartären Ammoniumsalzes. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde **98** in einer Ausbeute von 59% isoliert.



**Schema 2.70:** Synthese von  $\text{FcN}^n\text{Bu}_2$  **98** und  $\text{FcN}^n\text{Hex}_2$  **99**.

Im Zuge einer Bachelorarbeit wurden von VON GROTHUSS neben der Übertragung dieser Reaktion auf Hexylchlorid auch katalytische C–N-Kupplungsreaktionen an Iodoferrocen zur Darstellung von Ferrocenylaminen untersucht.<sup>[254]</sup> Bei der Alkylierung von **97** konnte durch Verlängerung der Reaktionszeit auf fünf Tage  $\text{FcN}^n\text{Hex}_2$  **99** unter sonst gleichen Bedingungen in einer Ausbeute von 45% isoliert werden (Schema 2.70).

Ausgehend von Iodoferrocen **87** wurde in einer kupferkatalysierten Kupplung mit Dibutylamin der Einfluss verschiedener zweizähliger Liganden (Tetramethylethyldiamin, N,N'-Dimethylethyldiamin, Ethylenglykol) untersucht (Schema 2.71). Der Reaktionsfortschritt wurde hierbei ebenfalls mittels ESI-Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatografie verfolgt. Hierbei zeigte sich, dass nur ein geringfügiger Umsatz zu **98** stattfand. ESI-massenspektrometrisch konnte ein geringfügiger Einfluss der Liganden nachgewiesen werden. Im Fall der beiden diaminbasierten Liganden wurden mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte beobachtet, wohingegen bei Verwendung von Ethylenglykol ausschließlich das gewünschte Produkt gebildet wurde. Interessanterweise konnte dieses auch in einer Vergleichsreaktion ohne Chelatligand in Spuren nachgewiesen werden. In allen Fällen wurde jedoch nach säulenchromatographischer Reinigung ausschließlich das Edukt reisoliert.




**Schema 2.71:** Kuferkatalysierte Kupplung zur Darstellung von **98**.

Die Ferrocenylamine **98** und **99** wurden jeweils als rote viskose Öle erhalten. Bei der Analytik von **99** fallen breite Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf. Während eine Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale möglich war, konnten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (1024 Scans) keine Signale detektiert werden. Dieses Verhalten kann auf paramagnetische Verunreinigungen zurückgeführt werden, die auf eine teilweise Oxidation des Produktes durch freiwerdendes HCl oder Sauerstoff hinweisen. Dies erklärt auch die moderate Ausbeute, da die Oxidation von  $\text{FcNH}_2$  **97** eine Alkylierung erschwert. Durch Verwendung einer besser löslichen Base kann dies eventuell unterbunden werden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von  $\text{FcN}^n\text{Bu}_2$  **98** mit  $\text{FcNH}_2$  **97** und dem Phosphoranalogon **41** ist in Tabelle 2.12 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die Alkylierung von **97** nur einen geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen bedingt. Während für die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und Cp'-Positionen eine geringfügige Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **97** detektiert wird, kann das direkt an den Stickstoff gebundene C-Atom im tieferen Feld nachgewiesen werden. Die analoge Phosphorverbindung  $\text{FcP}^n\text{Bu}_2$  **41** weist hingegen vollkommen gegenläufige Trends auf, was unter anderem auf die

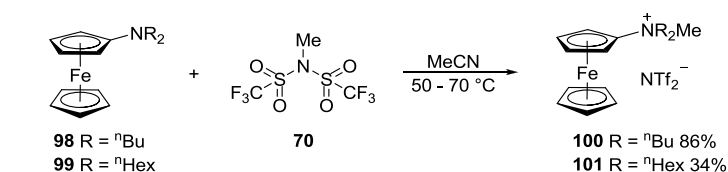
Elektronegativitätsunterschiede zwischen Phosphor und Stickstoff im Vergleich zu Kohlenstoff ( $\chi_N > \chi_C > \chi_P$ ) zurückgeführt werden kann. Dies führt zu einer unterschiedlichen Ladungsverteilung der C–N- bzw. C–P-Bindung, was einen großen Einfluss auf die chemische Verschiebung des jeweiligen Kohlenstoffatoms hat.

**Tabelle 2.12:** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **97** und **98** im Vergleich mit  $\text{FcP}^n\text{Bu}_2$  **41**.<sup>a</sup>

		$\text{FcNH}_2$ <b>97</b> <sup>[255]</sup>		$\text{FcN}^n\text{Bu}_2$ <b>98</b>		$\text{FcP}^n\text{Bu}_2$ <b>41</b>	
	Zuordnung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
	Cp'	4.09	68.9	4.14	67.6	4.18	68.8
	$\alpha$	4.00	63.5	3.89	62.8	4.22	69.7
	$\beta$	3.85	58.8	3.73	54.1	4.30	71.1
	Cp <sub>ippso</sub>	-	105.6	-	114.8	-	79.0

<sup>a</sup> alle Werte in ppm; LM:  $\text{CDCl}_3$ .

Die Methylierung der Ferrocenylamine **98** und **99** mit  $\text{MeNTf}_2$  **70** verlief im Vergleich zur analogen Umsetzung der Ferrocenylphosphine **66** und **73** trotz erhöhter Reaktionstemperatur langsamer (Schema 2.72). ESI-massenspektrometrisch konnte eine vollständige Umsetzung der Edukte erst nach drei bzw. fünf Tagen beobachtet werden. Dies kann auf die geringere Nukleophilie und den kleineren Ionenradius von Stickstoff im Vergleich zu Phosphor zurückgeführt werden.<sup>[256]</sup>

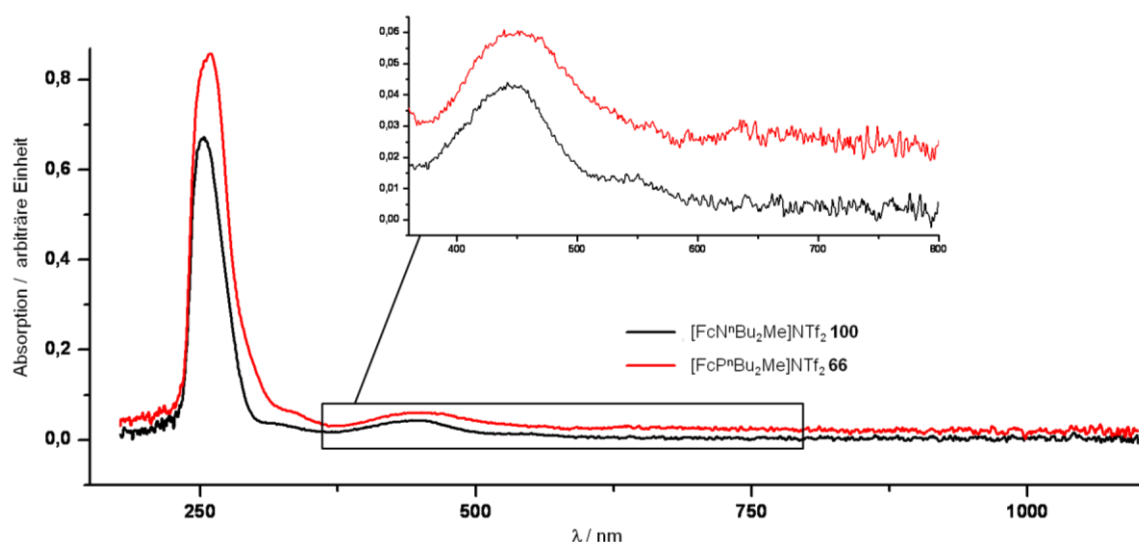


**Schema 2.72:** Methylierung der Ferrocenylamine **98** und **99** mit  $\text{MeNTf}_2$ .

Die Alkylierung von **98** verlief in einer guten Ausbeute von 86%, wodurch die Ammonium-IL **100** als dunkelrotes hochviskoses Öl erhalten wurde. In einer analogen Reaktion wurde  $[\text{FcN}^n\text{Hex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  **101** als braunes hochviskoses Öl isoliert. Die Analyse des braunen Öls mittels NMR-Spektroskopie deutete mit breiten Signalen wiederum auf die Anwesenheit paramagnetischer Verunreinigungen hin. Aus diesem Grund wurde das Rohprodukt in DCM aufgenommen und filtriert, um unlösliche Oxidationsprodukte zu entfernen. Eine anschließende Entfärbung durch Erhitzen einer MeCN-Lösung von  $[\text{FcN}^n\text{Hex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  **101** über Aktivkohle war jedoch nicht erfolgreich. Das umständliche Aufreinigungsprotokoll führte zu einer geringen isolierten Ausbeute von 34%, jedoch konnte durch ESI-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eine hohe Reinheit nachgewiesen werden.

In Abbildung 2.9 sind zum Vergleich die Absorptionsspektren der Ammonium-IL  $[\text{FcN}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  **100** und der analogen Phosphorverbindung  $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  **66** abgebildet. Die Hauptabsorption von **100** liegt mit  $\lambda = 253$  nm geringfügig zu niedrigeren Wellenlängen

verschoben und weist mit  $\varepsilon = 3417 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  einen wesentlich geringeren Extinktionskoeffizienten auf. Die Absorption im Spektralbereich des sichtbaren Lichts ist mit 442 nm ( $\varepsilon = 232 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu **66** ebenfalls um 8 nm hypsochrom verschoben. Im Hinblick auf die Anwendung als Redoxmediatoren in farbstoffsensibilisierten Solarzellen stellt dieser geringe Extinktionskoeffizient eine herausragende Eigenschaft der ammoniumbasierten FcILs dar.



**Abbildung 2.9:** UV/Vis-Spektren von **100** im Vergleich mit der analogen Phosphorverbindung **66** (0.2 mM in DCM); Der Ausschnitt zeigt den Spektralbereich des sichtbaren Lichts.

Neben der geringeren Absorption zeigt die Ammonium-IL **100** im Vergleich mit der analogen Phosphorverbindung **66** auch eine geringere ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{DC}}$  (Tabelle 2.13). Ein solches Verhalten wird generell beim Vergleich von Ammonium- mit entsprechenden Phosphonium-ILs beobachtet und unter anderem auf die höhere Viskosität von Ammonium-ILs zurückgeführt.<sup>[257]</sup>

**Tabelle 2.13:** Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeiten  $\sigma_{\text{DC}}$  [mS/cm] von **66** und **100**.

Verbindung	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
[FcP <sup>+</sup> Bu <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>66</b>	0.31	0.66	1.30	2.38	4.06	6.40	9.62
[FcN <sup>+</sup> Bu <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>100</b>	0.17	0.38	0.86	1.75	3.26	5.61	9.03

Mit zunehmender Temperatur nähert sich die Leitfähigkeit von **100** der Phosphonium-Verbindung **66** an, was auf eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Viskositäten der einzelnen Proben hinweist. Da nach WALDEN<sup>[258]</sup> ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Leitfähigkeit besteht, kann über die ARRHENIUS-Gleichung<sup>[259]</sup> (Formel 2.1) die Aktivierungsenergie  $E_{\text{A}}$ , die für den Platztausch von Flüssigkeitsmolekülen beim Fließen aufgebracht werden muss, bestimmt werden.



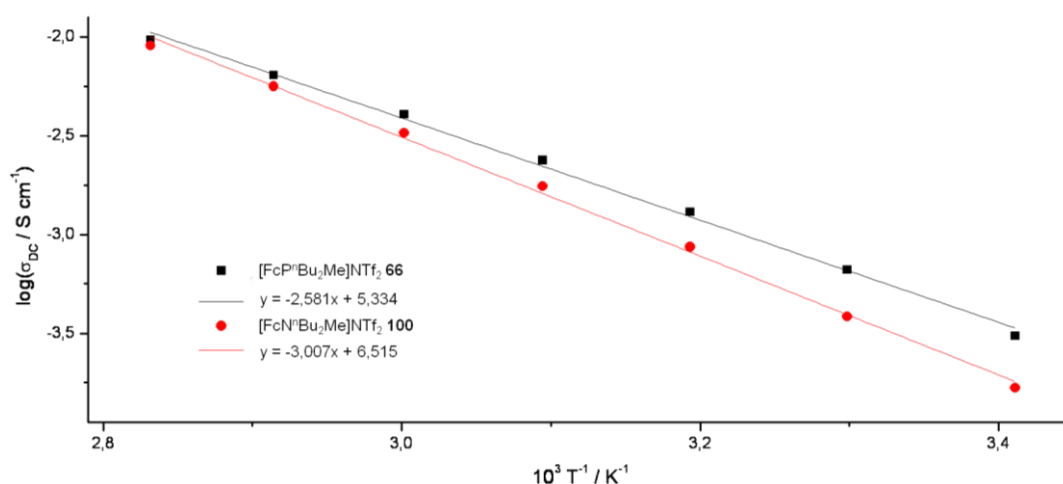
$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

**Formel 2.1:** ARRHENIUS-Gleichung;  $\sigma$ : Leitfähigkeit,  $\sigma_0$ : einstellbarer Parameter,  $E_A$ : Aktivierungsenergie,  $R$ : universelle Gaskonstante,  $T$ : Temperatur.

Eine logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  gegen die reziproke Temperatur der ferrocenbasierten ILs **100** und **66** ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die beiden Verbindungen kein ARRHENIUS-Verhalten aufweisen, was durch den nichtlinearen Zusammenhang offenbar wird. Im Bereich der Glastemperatur wird in ionischen Flüssigkeiten stets ein solches Verhalten, das durch die VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Beziehung<sup>[260]</sup> erklärt werden kann (Formel 2.2), beobachtet.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{B}{T-T_0}}$$

**Formel 2.2:** VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung;  $\sigma$ : Leitfähigkeit,  $\sigma_0$ ,  $B$ : temperaturabhängige Materialparameter,  $T_0$ : VOGEL-Temperatur,  $T$ : Temperatur.

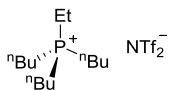
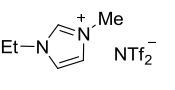
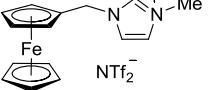
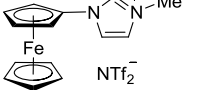


**Abbildung 2.10:** ARRHENIUS-Plot für **100** und **66** sowie die Funktionen der Ausgleichsgeraden.

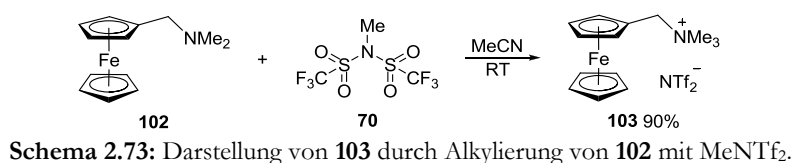
Da hierbei drei Unbekannte empirisch ermittelt werden müssen und nur eine grobe Abschätzung über die Aktivierungsenergien getroffen werden soll, wurde in erster Näherung ein ARRHENIUS-Verhalten angenommen und durch die in Abbildung 2.10 angegebenen Ausgleichsgeraden die genäherten Aktivierungsenergien bestimmt. Hierbei wird für **100** mit  $E_A = 57.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ein leicht höherer Wert als für die analoge Phosphorverbindung **66** ( $E_A = 49.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ermittelt. Ein Vergleich dieser Werte mit literaturbekannten ILs ist Tabelle 2.14 zu entnehmen. Hierbei fällt auf, dass für die ILs ohne Ferrocen-Gerüst deutlich niedrigere Werte erhalten werden. Die bisher beschriebenen ferrocenbasierten IL [FcCH<sub>2</sub>MIm]NTf<sub>2</sub> mit C<sub>1</sub>-Spacer zeigt mit  $53.1 \text{ kJ/mol}$  eine mit den FcILs **66** und **100** vergleichbare Aktivierungsenergie,<sup>[61c]</sup>

wohingegen die Verbindung mit direkt am Ferrocen-Gerüst gebundener Imidazolium-Einheit [MFCIm]NTf<sub>2</sub> mit 91.9 kJ/mol eine erheblich höhere Aktivierungsenergie aufweist.<sup>[69d]</sup>

**Tabelle 2.14:** Ionische Leitfähigkeiten verschiedener ionischer Flüssigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen.

Vergleichs- verbindung				
$E_A$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[tBu <sub>3</sub> PEt]NTf <sub>2</sub> 35.0 <sup>[261b]</sup>	[EMIm]NTf <sub>2</sub> 27.6 <sup>[261a]</sup>	[FcCH <sub>2</sub> MIm]NTf <sub>2</sub> 53.1 <sup>[61c]</sup>	[MFCIm]NTf <sub>2</sub> 91.9 <sup>[69d]</sup>

Um auch bei den ferrocenbasierten Ammonium-ILs eine qualitative Aussage über den Einfluss des Abstandes der ionischen Gruppe auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen treffen zu können wurde eine Ammonium-Verbindung mit C<sub>1</sub>-*Spacer* dargestellt. Die FcIL [FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> **103** ist literaturbekannt und wurde bisher über das entsprechende Iodid [FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>]I durch Anionenaustausch mit LiNTf<sub>2</sub> in einem Methanol/Wasser-Gemisch dargestellt.<sup>[69b]</sup> Wie bereits im Rahmen der Darstellung von phosphoniumbasierten ILs erwähnt wurde, weist dieses Verfahren einige Nachteile für die Synthese von elektrochemisch reinen Verbindungen auf.<sup>13</sup> Als Ausgangsverbindung wurde deshalb das kommerziell erhältliche ferrocenbasierte Amin FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> **102** eingesetzt und mit MeNTf<sub>2</sub> **70** quartärnisiert (Schema 2.73). Bei Raumtemperatur konnte nach zwölf Stunden ein vollständiger Umsatz zu [FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> **103** beobachtet werden, wobei das Produkt nach Aufarbeitung in hoher Ausbeute (90%) als gelber Feststoff erhalten wurde. Im Vergleich zu den Ferrocenylaminen **98** und **99** verläuft die Methylierung deutlich schneller, was auf den geringeren sterischen Anspruch der Substituenten am jeweiligen Stickstoffatom zurückgeführt werden kann.

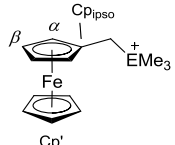


Im Vergleich mit der analogen Phosphorverbindung [FcCH<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> **96** (*T<sub>m</sub>* = 70.1 °C) wird ein signifikant höherer Schmelzpunkt von 82.5 °C bei der literaturbekannten Verbindung **103** beobachtet.<sup>[69b]</sup> Ähnlich zu anderen trimethylsubstituierte Ammoniumverbindungen weisen die Methylgruppen ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von <sup>1</sup>*J*<sub>CN</sub> = 4.0 Hz zum Stickstoffatom auf.<sup>[262]</sup> Die chemischen Verschiebungen im Vergleich mit **96** lassen eine Abhängigkeit von der Entfernung zum Kation erkennen (Tabelle 2.15). Während die Verschiebungen der Signale des Ferrocen-Rückgrats nur unwesentlich beeinflusst werden,

<sup>13</sup> Dieses Syntheseprotokoll kann zu einer Kontamination der Verbindungen mit redoxaktiven Alkalihalogeniden und/oder Wasserspuren führen.

werden in **103** für die CH<sub>2</sub>- und Methyl-gruppen signifikante Tieffeldverschiebungen sowohl im <sup>1</sup>H- ( $\Delta\delta(\text{CH}_2) = +0.80$  ppm;  $\Delta\delta(\text{CH}_3) = +1.15$  ppm) als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ( $\Delta\delta(\text{CH}_2) = +40.9$  ppm;  $\Delta\delta(\text{CH}_3) = +43.8$  ppm) beobachtet. Dies kann auf die stärkere Entschirmung des Phosphoratoms zurückgeführt werden.

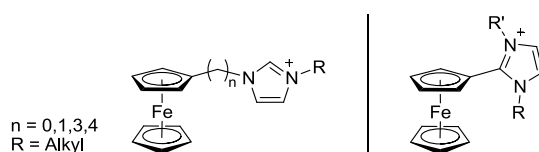
**Tabelle 2.15:** Vergleich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **103** mit **96**.<sup>a</sup>

	E	NMR	$\alpha$	$\beta$	Cp'	Cp'psa	FeCH <sub>2</sub>	EMe <sub>3</sub>
	N	<sup>1</sup> H	4.30	4.26	4.13	-	4.20	2.89
		<sup>13</sup> C	71.4	70.4	68.9	71.4	67.0	51.7
	P	<sup>1</sup> H	4.22	4.22	4.20	-	3.40	1.74
		<sup>13</sup> C	69.5	69.2	69.6	74.0	26.1	7.9

<sup>a</sup> LM: CDCl<sub>3</sub>; alle Werte in ppm.

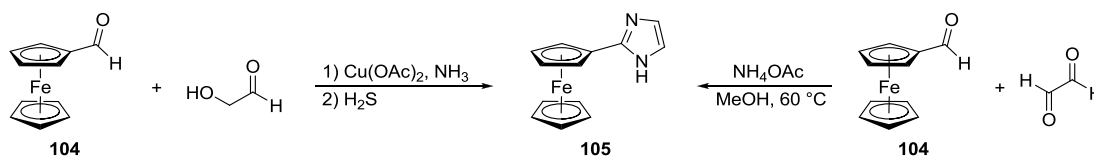
### 3.1.3 Ferrocenbasierte Imidazolium-ILs

Da literaturbekannte ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten in den meisten Fällen ein Imidazolium-Rückgrat tragen, das stets über eins der Stickstoffatome angebunden ist,<sup>[69b,263]</sup> sollte im Rahmen dieser Arbeit der Zugang zu neuen FcILs auf Basis C2-substituierter Imidazolium-Kationen etabliert werden (Schema 2.74). Hierbei sollte auch untersucht werden, ob die unterschiedliche Anbindung des Kations an das Ferrocen-Rückgrat (1-Position *vs.* 2-Position) einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen hat. Wegweisende Ergebnisse auf diesem Gebiet konnten von VON GROTHUSS während einer Bachelorarbeit erzielt werden.<sup>[254]</sup>



**Schema 2.74:** Literaturbekannte ferrocenbasierte Imidazolium-Kationen (links) und angestrebtes Strukturmotiv (rechts).

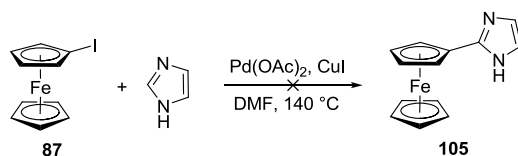
Das für die Synthese der ferrocenbasierten Imidazolium-Verbindungen erforderliche 2-Ferrocenylimidazol (FcIm) **105** ist bereits literaturbekannt.<sup>[264]</sup> Die erstmalige Synthese von HEYDENHAUSS wurde über eine WEIDENHAGEN-Synthese ausgehend von Formylferrocen<sup>[265]</sup> **104** realisiert (Schema 2.75, links). Im Zuge dieser Arbeit konnte eine alternative Synthese basierend auf kostengünstigen Edukten etabliert werden (Schema 2.75, rechts).



**Schema 2.75:** Literaturbekannte Synthese von FcIm **105** (links)<sup>[264]</sup> und neue Syntheseroute (rechts).

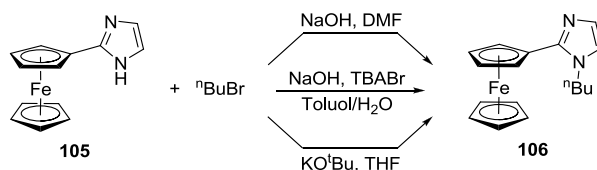
Die Synthese folgt einer modifizierten RADZISZEWSKI-Synthese, wobei Ammoniumacetat anstatt Ammoniak als Stickstoffquelle eingesetzt wurde. Die isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung war mit 29% relativ gering, konnte allerdings durch Einsatz des Glyoxal-Trimers unter wasserfreien Bedingungen auf 81% gesteigert werden.

Als alternative Synthese von **105** wurde eine palladiumkatalysierte Kupplung von Imidazol mit Iodoferrocen **87** untersucht (Schema 2.76). Hierbei sollte eine bei Aryliodiden erfolgreich eingesetzte basen- sowie ligandenfreie Route Anwendung finden.<sup>[266]</sup> Bei der Umsetzung von **87** unter ähnlichen Bedingungen konnten ESI-massenspektrometrisch ausschließlich die Edukte nachgewiesen werden.



**Schema 2.76:** Versuch der palladiumkatalysierten Synthese von **105**.

Die Alkylierung von **105** wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Hierbei wurde **105** stets in einer Eintopfreaktion erst mit einer Base an 1-Position deprotoniert und anschließend *in situ* mit n-Butylbromid umgesetzt (Schema 2.77).

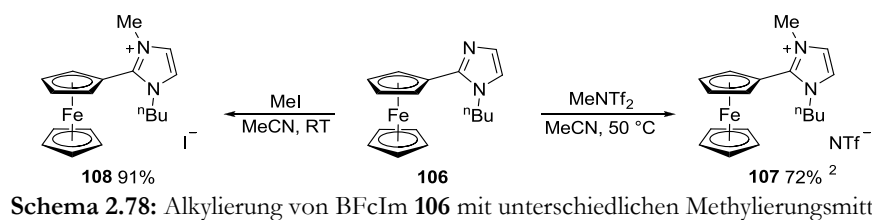


**Schema 2.77:** Generelle Darstellung von BFcIm **106**.

Die Reaktion von FcIm **105** mit n-Butylbromid und verdünnter Natronlauge (10%ig) in DMF verlief innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur selektiv zu 1-Butyl-2-Ferrocenylimidazol **106** (BFcIm). Ein Problem dieser Synthese war das hochsiedende Lösungsmittel. Auch nach säulenchromatographischer Reinigung konnten noch Spuren an DMF nachgewiesen werden, die schließlich durch Destillation entfernt wurden. Auf diese Weise konnte **106** in einer Ausbeute von 91% erhalten werden. Eine alternative Darstellungsmethode stellt eine Phasentransfer-katalyse in einem Zwei-Phasen-System bestehend aus 10%iger Natronlauge und Toluol dar. Als Phasentransferkatalysator wurde Tetrabutylammoniumbromid TBABr verwendet. Hierbei kann das gewünschte Produkt nach wässriger Aufarbeitung quantitativ erhalten werden. Nachteilig wirkt sich jedoch eine verlängerte Reaktionsdauer von zwei Tagen aus, die der Reaktion an der Phasengrenze geschuldet ist. Der Versuch die Synthese in einem nichtwässrigen System durchzuführen resultierte in einem drastischen Ausbeuteverlust. Bei der Umsetzung von **105** in THF bei 0 °C und der Base KO<sup>t</sup>Bu konnte nach zwei Tagen nur eine Ausbeute von 10% erzielt werden. Die Direktsynthese von **106** basierend auf der Umsetzung von Formylferrocen **104** mit Glyoxal, n-Butylamin und Ammoniumacetat verlief unselektiv. Es wurde stets ein Gemisch aus **104**, **105** und **106** erhalten. Zwar konnte durch Variation der Reaktionsbedingungen und Einsatz des Glyoxal-Trimers die Bildung von **105** verringert werden, allerdings wurde stets ein schwer zu trennendes Produktgemisch erhalten.

Die Alkylierung von BFcIm **106** verlief sowohl mit Methyljodid als auch mit MeNTf<sub>2</sub> **70** in hohen Ausbeuten (Schema 2.78). Erneut konnte eine geringere Reaktivität von **70** im Vergleich zu Methyljodid beobachtet werden. Während die Methylierung mit MeI bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit vollständig ablief, war bei der Verwendung von **70** eine höhere

Reaktionstemperatur (50 °C) und –zeit notwendig. Nach fünf Tagen konnte ESI-massenspektrometrisch eine vollständige Umsetzung nachgewiesen werden.



Nach Aufarbeitung konnte [BFcMIm]I **108** als orangefarbener Feststoff erhalten werden, wohingegen [BFcMIm]NTf<sub>2</sub> **107** als rotbraunes hochviskoses Öl isoliert wurde. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden Imidazolium-Verbindungen zeigt eine geringfügige Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von den jeweiligen Anionen. Diese wirkt sich maßgeblich auf die aciden Protonen des Imidazolium-Rings aus (Tabelle 2.16). Die Verschiebungen der entsprechenden Kohlenstoffatome werden hierbei nur marginal beeinflusst. Erklärt werden kann diese Beobachtung durch eine Wechselwirkung des Iodid-Ions von **108** mit den aciden Protonen an der 4- bzw. 5-Position. Dieser Effekt bewirkt eine Tieffeldverschiebung der 4-Im- und 5-Im-Protonen und sinkt mit zunehmenden Anionenabstand. Aufgrund der anspruchsvollen Sterik und geringeren Ladungsdichte des NTf<sub>2</sub>-Anions kann davon ausgegangen werden, dass dieser Abstand für NTf<sub>2</sub><sup>–</sup> größer ist. Eine Untersuchung von SPENCE *et. al* stützt diese Vermutung.<sup>[267]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass der Einfluss dieser Wechselwirkung mit abnehmender Koordinationsfähigkeit der Anionen nachlässt. Ein Vergleich mit der analogen 2-phenylsubstituierten Verbindung [BPhMIm]NTf<sub>2</sub> zeigt einen ähnlichen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Imidazolium-Signale.<sup>[268]</sup>

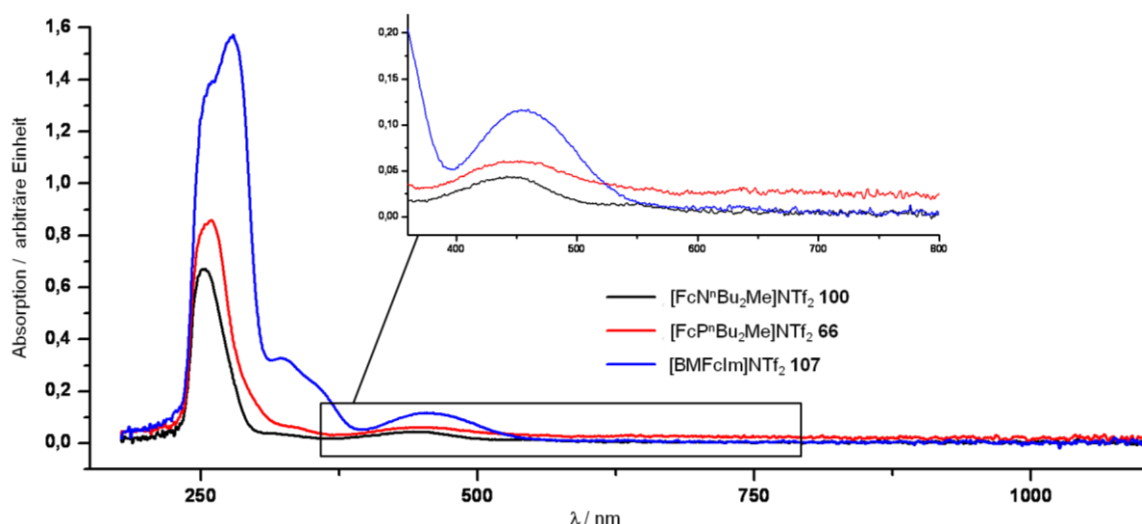
**Tabelle 2.16:** Ausgewählte chemische Verschiebungen von **107**, **108** und [BPhMIm]NTf<sub>2</sub>.<sup>a</sup>

Verbindung	NMR-Kern	2-Im	4-Im	5-Im
[BFcMIm]I <b>108</b>	<sup>1</sup> H	-	7.88	7.70
	<sup>13</sup> C	144.5	124.5	122.2
[BFcMIm]NTf <sub>2</sub> <b>107</b>	<sup>1</sup> H	-	7.37	7.32
	<sup>13</sup> C	144.8	123.9	121.7
[BPhMIm]NTf <sub>2</sub> <sup>[268]</sup>	<sup>1</sup> H	-	7.42	7.40
	<sup>13</sup> C	144.7	121.6	120.7

<sup>a</sup> alle Werte in ppm; LM: CDCl<sub>3</sub>.

Die Absorptionseigenschaften der Imidazolium-FcIL [BFcMIm]NTf<sub>2</sub> **107** unterscheiden sich merklich von den Phosphonium- und Ammonium-Vergleichsverbindungen [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Me]NTf<sub>2</sub> **66** bzw. [FcN<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Me]NTf<sub>2</sub> **100** (Abbildung 2.11). Insgesamt werden bei **107** vier Absorptionsmaxima detektiert, wohingegen die Vergleichsverbindungen jeweils zwei definierte Banden mit deutlich geringeren Extinktionskoeffizienten aufweisen (Tabelle 2.17). Diese sind bei

vergleichbaren Wellenlängen ( $\lambda = 255$  nm und  $457$  nm) mit  $\varepsilon = 7544$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> bzw.  $\varepsilon = 601$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> ungefähr doppelt so groß wie die Extinktionskoeffizienten der Vergleichsverbindungen. Zusätzlich zu diesen Banden konnten zwei weitere Absorptionsmaxima beobachtet werden. Die Hauptabsorption von **107** liegt mit  $\varepsilon = 8550$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 279$  nm. Eine weitere Absorptionsbande ( $\varepsilon = 1663$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) befindet sich bei  $\lambda = 324$  nm und reicht aufgrund ihrer relativen Breite bis in den Spektralbereich des sichtbaren Lichts.



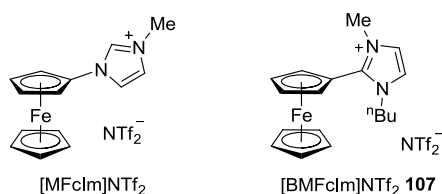
**Abbildung 2.11:** Vergleich der UV/Vis-Spektren verschiedener FcILs (**66**, **100** und **107**) (0.2 mM in DCM); der Ausschnitt zeigt den Spektralbereich des sichtbaren Lichts.

**Tabelle 2.17:** Ausgewählte Absorptionsbanden und Extinktionskoeffizienten.<sup>a</sup>

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}^b$	$\varepsilon^c$	$\lambda_{\text{max}}^b$	$\varepsilon^c$	$\lambda_{\text{max}}^b$	$\varepsilon^c$	$\lambda_{\text{max}}^b$	$\varepsilon^c$
<b>66</b>	259	4481	-	-	-	-	450	<sup>d</sup>
<b>100</b>	253	3417	-	-	-	-	442	232
<b>107</b>	255	7544	279	8550	324	1663	457	601
[MFCIm]NTf <sub>2</sub> <sup>[69d]</sup>	268 <sup>e</sup>	-	-	-	332	1052	438	403

<sup>a</sup> in DCM; <sup>b</sup> [nm]; <sup>c</sup> [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]; <sup>d</sup> nicht bestimmbar; <sup>e</sup> Schulter.

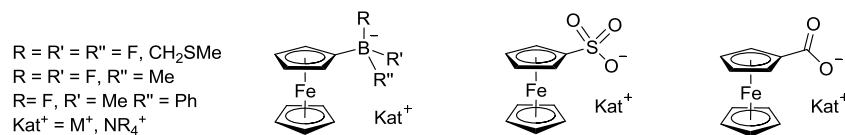
Ein ähnliches Absorptionsverhalten wie für **107** wird bei der Imidazolium-FcIL [MFCIm]NTf<sub>2</sub> beobachtet (Schema 2.79).<sup>[69d]</sup> Die literaturbekannte Verbindung weist im Vergleich zu [BFcMIm]NTf<sub>2</sub> **107** geringfügig niedrigere Extinktionskoeffizienten auf (Tabelle 2.17). Die Absorption von  $\lambda = 268$  nm wurde als Schulter erhalten und liegt mit einer Abweichung von einem Nanometer zwischen den beiden Absorptionsmaxima, die für **107** in diesem Bereich beobachtet wurden.



**Schema 2.79:** Vergleichbare ferrocenbasierte Imidazolium-ILs.<sup>[69d]</sup>

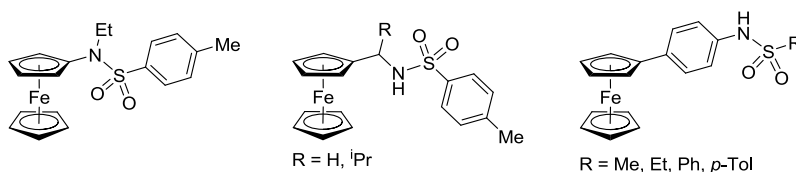
## 3.2 ILs mit ferrocenbasierten Anionen

Die bisher bekannten ferrocenbasierten ionischen Flüssigkeiten (FcILs) tragen das Ferrocen-Rückgrat stets im Kation. Im Zuge dieser Arbeit sollten erste Untersuchungen zur Darstellung von FcILs mit auf Ferrocen beruhenden Anionen durchgeführt werden. In Schema 2.80 sind einige literaturbekannte monosubstituierte Ferrocen-Analoga dargestellt, die ein direkt am Cp-Ring gebundenes Anion tragen. Als Kationen werden in den meisten Fällen einwertige Metallionen oder quartärnisierte Stickstoffverbindungen wie das  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kation eingesetzt. Die B–F-Bindungen der Borat-Verbindungen sind hydrolyselabil<sup>[269]</sup> und die Sulfonat-<sup>[270]</sup> und Carboxylatanionen<sup>[271]</sup> sind chemisch robuster. Allen gemein ist, dass das Redoxpotential durch Substituenten nur unwesentlich variiert werden kann.



**Schema 2.80:** Beispiele ferrocenbasierter Anionen (Borat,<sup>[269]</sup> Sulfonat,<sup>[270]</sup> Carboxylat).<sup>[271]</sup>

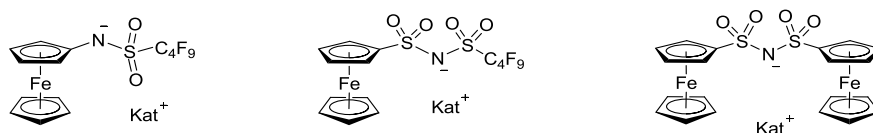
Durch die Modifikationsmöglichkeit des zusätzlichen Restes stellen Sulfonamide eine interessante Alternative dar. Die bisher bekannten Ferrocenylsulfonamide bilden stets neutrale Verbindungen mit unterschiedlicher Anbindung des Ferrocen-Rückgrats (Schema 2.81). In den meisten Fällen besteht der am Schwefelatom gebundene zusätzliche Rest aus einer *para*-Tolyl-Gruppe. Es kann davon ausgegangen werden, dass FcILs dieser Verbindungen aufgrund des großen sterischen Anspruchs der aromatischen Reste hohe Schmelzpunkte aufweisen würden.



**Schema 2.81:** Literaturbekannte ferrocenbasierte Sulfonamid-Verbindungen.<sup>[253a,272]</sup>

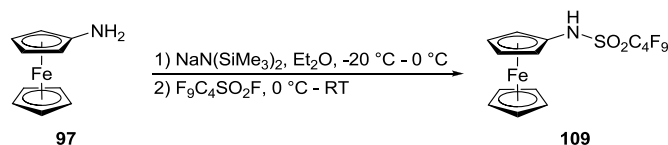
Im Rahmen dieser Arbeit sollten die in Schema 2.82 gezeigten ferrocenbasierten Anionen dargestellt werden. Im Vordergrund der Untersuchungen lag hierbei der Einfluss der unterschiedlichen Struktur motive auf das Redoxpotential der entsprechenden FcILs. Zusätzlich sollte eine kostengünstige Syntheseroute für die auf der rechten Seite gezeigte Struktur etabliert werden. Erste Arbeiten auf diesem Thema wurden von BALMER im Zuge einer Bachelorarbeit durchgeführt.<sup>[273]</sup>





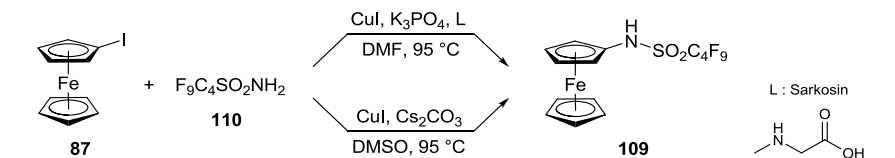
**Schema 2.82:** Angestrebte Struktur motive für FcILs mit ferrocenbasierten Anionen.

Die Darstellung der NH-Säure **109** wurde ausgehend von FcNH<sub>2</sub> **97** in einer Eintopfsynthese unter *in situ* Deprotonierung von **97** mit Natriumhexamethyldisilazid und anschließender Umsetzung mit kommerziell erhältlichem Perfluorbutylsulfonylfluorid in Et<sub>2</sub>O durchgeführt (Schema 2.83). Nach wässriger Aufarbeitung im HCl-sauren Milieu konnte **109** in einer guten Ausbeute von 81% als gelber Feststoff erhalten werden.



**Schema 2.83:** Eintopfsynthese für die NH-Säure **109**.

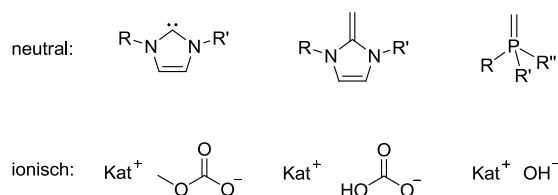
Als alternative Synthese von **109** wurden verschiedene kupfervermittelte Kupplungen von Iodoferrocen **87** mit Perfluorbutylsulfonylamid<sup>[274]</sup> **110** untersucht. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen wurden von vergleichbaren Kupplungen elektronenreicher Aryliodide auf die hier verwendeten Edukte übertragen (Schema 2.84).<sup>[275]</sup> In den durchgeführten Reaktionen konnten jeweils nur Spuren des Produktes nachgewiesen werden. Vermutlich ist die Nukleophilie des eingesetzten Sulfonamids durch die perfluorierte Butylgruppe stark herabgesetzt, wodurch die Reaktivität sinkt. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen und Verwendung anderer Liganden könnte eventuell eine Optimierung der kupferkatalysierten Kupplung gelingen. Um hohe Ausbeuten erzielen zu können, muss eine Koordination des deprotonierten Sulfonamids an das Kupferatom bevorzugt ablaufen. Vor kurzem wurde von DE BOER *et al.* der erste Cu(I)-Komplex mit einem Trifluormethylsulfonamido-Liganden beschrieben, wobei ein bidentater PN-Ligand die Stabilität des Komplexes gewährt.<sup>[276]</sup>



**Schema 2.84:** Versuche zur Darstellung von **109** über kupfervermittelte Kupplungen.

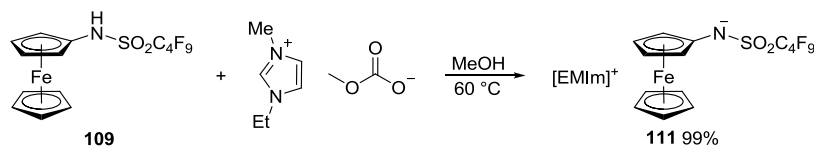
Die Verwendung der NH-Säure **109** stellt für die Darstellung von hochreinen FcILs ein exzellentes Edukt dar, weil hiermit über eine halogenidfreie Säure-Base-Reaktion eine Kontamination mit redoxaktiven Alkalihalogeniden verhindert werden kann. Aufgrund der großen Bandbreite an denkbaren Kationenvorläufern kann eine Vielzahl an ionischen

Flüssigkeiten über diese Syntheseroute dargestellt werden (Schema 2.85). Neben neutralen<sup>[277]</sup> sind auch ionische<sup>[278]</sup> Kationensynthons einsetzbar.



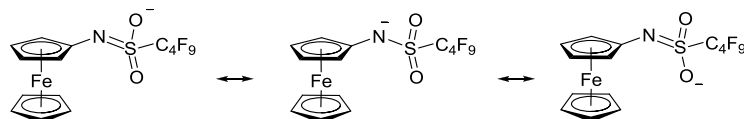
**Schema 2.85:** Beispiele basischer Kationensynthons; oben: neutral;<sup>[277]</sup> unten: ionisch,<sup>[278]</sup> Kat = NR<sub>4</sub>, PR<sub>4</sub>, Imidazolium, Guanidinium.

Durch die Umsetzung von **109** mit [EMIm][OCO<sub>2</sub>Me] in Methanol bei erhöhter Temperatur konnte unter Abspaltung von Methanol und CO<sub>2</sub> die ferrocenbasierte ionische Flüssigkeit [EMIm][FcNSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>] **111** erhalten werden (Schema 2.86). **111** wurde in einer nahezu quantitativen Ausbeute als rotes zähflüssiges Öl isoliert.



**Schema 2.86:** Darstellung der ferrocenbasierten IL **111**.

Das acide Proton ( $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 6.41 ppm) der NH-Säure **109** erfährt durch die entschirmende Wirkung der Sulfonimid-Gruppe im Vergleich zu FcNH<sub>2</sub> **97** ( $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 2.61 ppm) eine starke Tieffeldverschiebung. Dieser Einfluss wurde auch bei vergleichbaren Arylsulfonimiden beobachtet.<sup>[279]</sup> Aufgrund der in Schema 2.87 skizzierten mesomeren Grenzstrukturen werden vergleichbare Werte für die Protonen und entsprechenden Kohlenstoffatome der Ferrocen-Gerüste der NH-Säure **110** und des Anions der FcIL **111** detektiert. Ähnliche Verschiebungen wurden auch bei monosubstituierten Ferrocenylborat-<sup>[269c]</sup> und -sulfonatanionen<sup>[270c]</sup> (Tabelle 2.18) beobachtet.



**Schema 2.87:** Mesomere Grenzstrukturen des Sulfonimidanions der FcIL **111**.

Ein ähnlicher Trend wurde für neutrale monosubstituierte Ferrocene mit elektronenschiebenden Substituenten (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, PPh<sub>2</sub>, etc.) beschrieben.<sup>[237]</sup> Durch die Entschirmung des Sulfonimid-Substituenten erfährt das direkt am Stickstoffatom gebundene C-Atom der FcIL **111** ( $\delta_{\text{C}}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 73.7 ppm) im Vergleich zu Ferrocen ( $\delta_{\text{C}}$  (CDCl<sub>3</sub>) = 67.9 ppm) eine signifikante Tieffeldverschiebung. Dies steht im Einklang mit der für die

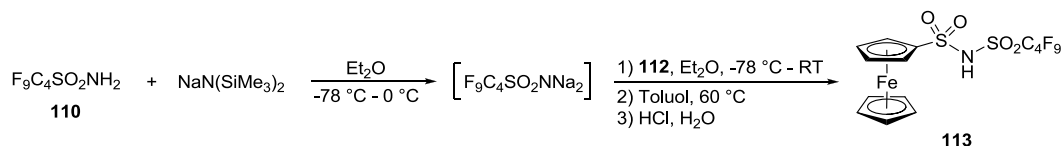
elektronenziehenden Phosphonium- und Imidazoliumkationen beobachtete Hochfeldverschiebung. Aufgrund der räumlichen Entfernung wird der unsubstituierte Cp-Ring nur marginal beeinflusst.

**Tabelle 2.18:** Ausgewählte chemische Verschiebungen verschiedener Anionen.<sup>a</sup>

Position	NMR	[FcNSO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ] <sup>-b</sup>	[FcB(CH <sub>2</sub> SMe) <sub>3</sub> ] <sup>-[269c]b</sup>	[FcSO <sub>3</sub> ] <sup>-[270c]c</sup>
$\alpha$	<sup>1</sup> H	4.21	4.11	4.23
	<sup>13</sup> C	63.1	72.7	- <sup>d</sup>
$\beta$	<sup>1</sup> H	3.82	3.86	3.99
	<sup>13</sup> C	62.3	66.3	- <sup>d</sup>
Cp'	<sup>1</sup> H	4.11	4.05	4.13
	<sup>13</sup> C	69.0	67.7	- <sup>d</sup>

<sup>a</sup> alle Werte in ppm; <sup>b</sup> in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> in DMSO-d<sub>6</sub>; <sup>d</sup> nicht angegeben.

Die Darstellung des Bissulfonylamids FcSO<sub>2</sub>N(H)SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, **113** wurde in einer Eintopfreaktion durchgeführt. Hierzu wurde im ersten Schritt F<sub>9</sub>C<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>[274]</sup> **110** mit zwei Äquivalenten Natriumhexamethyldisilazid in Diethylether deprotoniert und anschließend *in situ* mit FcSO<sub>2</sub>Cl<sup>[280]</sup> **112** umgesetzt (Schema 2.88). Da nach einem Tag bei Raumtemperatur mittels ESI-Massenspektrometrie nur ein geringer Umsatz zu **113** nachgewiesen werden konnte, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand für zwölf Stunden in Toluol auf 60 °C erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung im HCl-sauren Milieu wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten, der neben dem gewünschten Produkt nicht identifizierte Verunreinigungen aufwies. Bei Verwendung von NaOMe als Base konnte nur FcSO<sub>2</sub>Cl **112** reisoliert werden.



**Schema 2.88:** Syntheseprotokoll zur Darstellung von **113**.

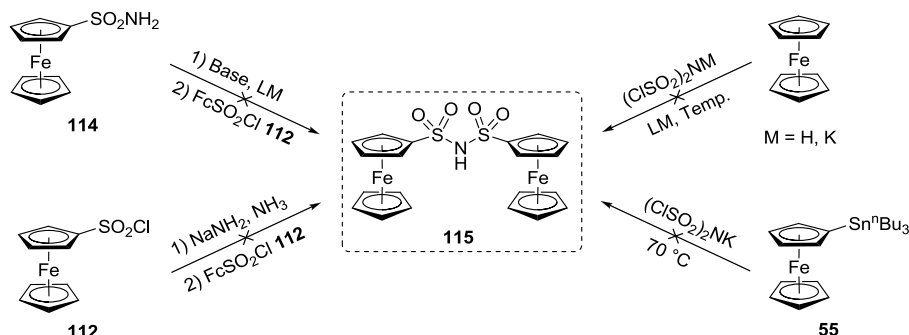
In Tabelle 2.19 sind die <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungen der Sulfonamide **109** und **110** als Vergleich zu Bissulfonamid **113** abgebildet. Im Vergleich zum Sulfonamid **109** erfahren alle Protonen des Ferrocenyl-Rückgrats eine Tieffeldverschiebung, was auf den negativen mesomeren Effekt der SO<sub>2</sub>-Gruppe zurückgeführt werden kann.

**Tabelle 2.19:** <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungen verschiedener Sulfonamide und F<sub>9</sub>C<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>F.<sup>a</sup>

Verbindung	$\alpha$ -CF <sub>2</sub>	$\beta$ -CF <sub>2</sub>	$\gamma$ -CF <sub>2</sub>	$\delta$ -CF <sub>3</sub>
FcN(H)SO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> <sup>b</sup> <b>109</b>	-111.1	-126.5	-121.6	-81.3
F <sub>9</sub> C <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>c</sup> <b>110</b>	-115.0	-126.7	-122.1	-81.3
FcSO <sub>2</sub> N(H)SO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> <sup>d</sup> <b>113</b>	-113.8	-125.2	-120.3	-80.3
F <sub>9</sub> C <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> F <sup>[281]</sup>	-110.8	-128.2	-123.3	-85.5

<sup>a</sup> alle Werte in ppm; <sup>b</sup> in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> in DMSO-d<sub>6</sub>; <sup>d</sup> in CD<sub>3</sub>CN.

Für die Darstellung von  $(\text{FcSO}_2)_2\text{NH}$  **115** wurden verschiedene Synthesestrategien verfolgt, die in Schema 2.89 zusammengefasst sind. Hierbei wurde aufgrund der kostengünstigen Edukte ein Fokus auf die direkte Umsetzung von Ferrocen mit Bis(chlorosulfonyl)amid  $((\text{ClSO}_2)_2\text{NH})$  gelegt.



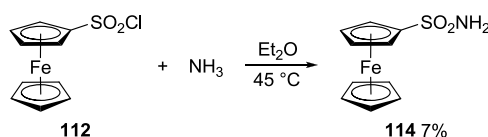
**Schema 2.89:** Durchgeführte Umsetzungen zur Darstellung von  $(\text{FcSO}_2)_2\text{NH}$  **115**.

Im Zuge einer Bachelorarbeit konnte von BALMER gezeigt werden, dass unabhängig vom Lösungsmittel und den Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Ferrocen mit Bis(chlorosulfonyl)amid das gewünschte Produkt stets nur in Spuren erhalten werden kann.<sup>[273]</sup> Eine Aufreinigung des Produktgemischs durch Säulenchromatografie war in keinem Fall zielführend. Der geringe Umsatz wurde auf die oxidierende Wirkung von  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$  zurückgeführt, was durch eine Blaufärbung der Reaktionslösung bei Zugabe des Bis(chlorosulfonyl)amids zur Ferrocenlösung nachgewiesen wurde. Um die Reaktivität von  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$  zu erhöhen, wurde versucht die S–Cl-Bindung durch Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  zu aktivieren. Zusätzlich wurde Aluminium-Pulver zugegeben, um eine Oxidation von Ferrocen zu verhindern. Nach einem Tag in DCM unter Rückfluss konnte nach wässriger Aufarbeitung nur Ferrocen reisoliert werden.

Um die Oxidation von Ferrocen zu unterbinden wurde die Reaktivität des Kaliumsalzes  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NK}$ <sup>[198]</sup> gegenüber Ferrocen und  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_3$  **55** untersucht. Bei der Umsetzung mit Ferrocen konnte weder bei Reaktion in DCM noch in MeCN mittels ESI-Massenspektrometrie die Bildung des Wunschprodukts nachgewiesen werden. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei einer analogen Reaktion mit  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_2$  **55** erhalten. Wurde **55** jedoch in Substanz in einem YOUNG-TEFLON-Kolben mit  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NK}$  im Verhältnis 2:1 für drei Stunden auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt, so konnte nach einigen Stunden das Produkt in Spuren nachgewiesen werden.

Als erfolgversprechende Synthese galt die Umsetzung von  $\text{FcSO}_2\text{Cl}$  **112** mit dem literaturbekannten Ferrocenylsulfonylamid  $\text{FcSO}_2\text{NH}_2$  **114** durch *in situ*-Deprotonierung von **114** und anschließender Umsetzung mit **112**. Obwohl die Synthese von  $\text{FcSO}_2\text{NH}_2$  **114** in der Literatur mehrfach beschrieben wurde, konnte **114** aus dem reaktionsträgen  $\text{FcSO}_2\text{Cl}$  **112** und Ammoniak unter Normaldruck nicht dargestellt werden.<sup>[282]</sup> Einzig bei der Umsetzung einer

Et<sub>2</sub>O-Lösung von **112** mit einem großen Überschuss an trockenem Ammoniak in einem PARR-Glasautoklaven bei 45 °C lieferte **114** in einer Ausbeute von 7% (Schema 2.90).



**Schema 2.90:** Darstellung von FcSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> **114**.

Durch *in situ*-Deprotonierung von FcSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> **114** mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in MeCN und anschließender Umsetzung mit FcSO<sub>2</sub>Cl **112** konnte (FcSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH **115** nur verunreinigt dargestellt werden. Mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie konnten Hinweise erhalten werden, dass es sich bei dem vorliegenden Produktgemisch um (FcSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH **115** und FcSO<sub>2</sub>Cl **112** handelt. Da sich die selektive Darstellung von **114** als schwierig herausstellte, sollte dieses Edukt *in situ* generiert und direkt mit FcSO<sub>2</sub>Cl **112** umgesetzt werden. Hierzu wurde in einem PARR-Glasautoklaven **112** und Natriumamid im Verhältnis 1:3 in Et<sub>2</sub>O vorgelegt und anschließend ein großer Überschuss trockener Ammoniak einkondensiert. Nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt, wobei ein ockerfarbener Feststoff erhalten wurde. Durch den Einsatz der drei Äquivalente Base wurde die Bildung von Na<sub>2</sub>[FcSO<sub>2</sub>N] vermutet, was auch die schlechte Löslichkeit in Et<sub>2</sub>O erklärt. Mittels IR-Spektroskopie konnte keine NH-Schwingung nachgewiesen werden. Die anschließende Umsetzung des ockerfarbenen Feststoffs mit FcSO<sub>2</sub>Cl **112** in THF bei 60 °C ergab eine dunkelrote Lösung. Die Analyse der Reaktionsmischung mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie deutet auf das Vorliegen von **112** hin. Wurde die Reaktion auf 150 °C erhitzt, trat unter Schwarzfärbung eine Zersetzung ein.

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine einstufige Synthese von (FcSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH **115** beruhend auf Ferrocen bisher nicht gelang. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen wird das gewünschte Produkt stets nur in Spuren gebildet. Eine vielversprechende Syntheseroute liegt in der Umsetzung von FcSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> **114** mit FcSO<sub>2</sub>Cl **112** unter basischen Bedingungen, wobei die geringe Ausbeute bei der Darstellung von **114** und die geringe Elektrophilie von **112** die limitierenden Faktoren darstellen.

### 3.3 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der FcILs

Die cyclovoltammetrischen (CV) Messungen wurden in [EMIm]NTf<sub>2</sub> durchgeführt, da diese IL nicht nur ein breites elektrochemisches Fenster von 4.19V,<sup>[283]</sup> sondern auch eine niedrige Viskosität und hohe Leitfähigkeit aufweist.<sup>[284]</sup> Als Messzelle wurde eine Microcell HC-Messzelle (Fa. RHD INSTRUMENTS)<sup>[285]</sup> mit einem Drei-Elektroden-Aufbau verwendet, wobei ein in einer Glaskapillare eingeschmolzener Platindraht ( $\varnothing = 0.25$  mm) als Arbeitselektrode und ein 70  $\mu$ l Platintiegel als Probengefäß sowie Gegenelektrode fungierte. Die Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode bestand aus einem Ag-Draht und einer Lösung von AgNTf<sub>2</sub> in [EMIm]NTf<sub>2</sub> (c = 100mM).<sup>[286]</sup> Alle Messungen beziehen sich auf das FcH/FcH<sup>+</sup>-Redoxpaar. Dieses wurde vor und nach jeder Probenmessung mit einer Ferrocenlösung in [EMIm]NTf<sub>2</sub> bestimmt, um eventuell auftretende Veränderungen der Elektrodenoberflächen zu detektieren.

Für ideal reversible Prozesse beträgt der Abstand zwischen dem Oxidationspeak  $E_{\text{Ox}}$  und dem Reduktionspeak  $E_{\text{Red}}$  pro übertragenem Elektron 57 mV.<sup>[287]</sup> Bei cyclovoltammetrischen Messungen in ILs wurden bisher stets höhere Werte detektiert, was durch einen quasireversiblen Reaktionsverlauf erklärt wird.<sup>[288]</sup> Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten CV-Messungen in [EMIm]NTf<sub>2</sub> wurden für alle FcILs Peakbreiten zwischen 79 und 92 mV bei einer Scanrate von 50 mV/s erhalten. In Tabelle 2.20 sind die experimentell ermittelten Werte für die Oxidationspeaks  $E_{\text{Ox}}$  und Reduktionspeaks  $E_{\text{Red}}$  sowie die daraus folgenden Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  der in dieser Arbeit dargestellten FcILs zusammengefasst. Zusätzlich sind die elektrochemischen Fenster (engl. *electrochemical window*, ECW) der jeweiligen FcIL in [EMIm]NTf<sub>2</sub> angegeben. Im Folgenden sollen einige dieser Ergebnisse näher erläutert werden.

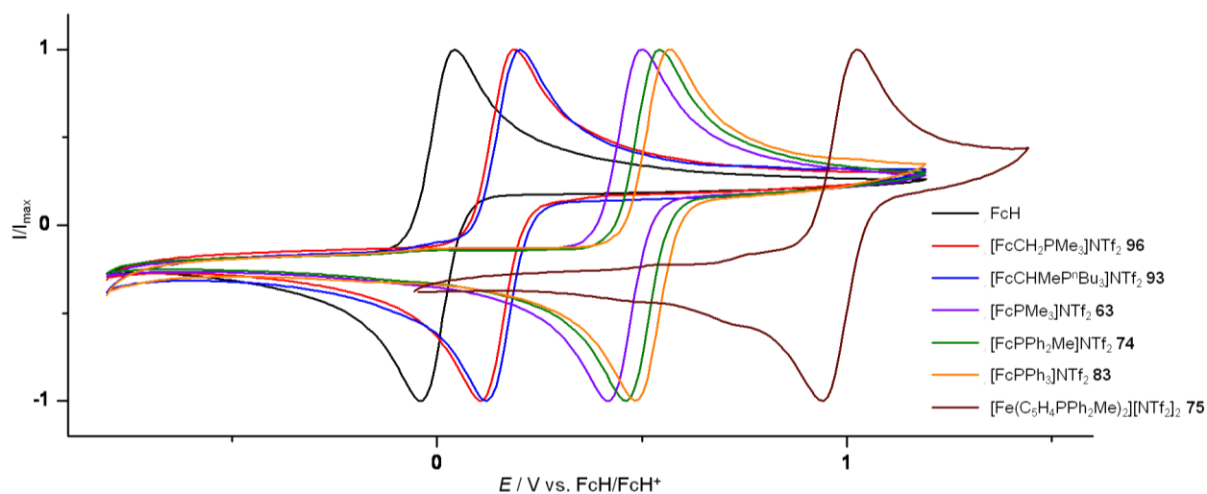
**Tabelle 2.20:**  $E_{\text{Ox}}$ ,  $E_{\text{Red}}$  und  $E_{1/2}$  der FcILs und deren elektrochemischen Fenster (alle Werte vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).<sup>a</sup>

Verbindung	$E_{\text{Ox}}$ / mV	$E_{\text{Red}}$ / mV	$E_{1/2}$ / mV	ECW / V <sup>b</sup>
[EMIm][FcNSO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ] <b>111</b>	-231	-323	-277	3.24
[FcCH <sub>2</sub> PMe <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>96</b>	194	104	149	4.26
[FcCHMeP <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>93</b>	203	124	164	4.26
[FcCH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>103</b>	284	194	239	4.37
[BFCMIm]NTf <sub>2</sub> <b>107</b>	423	344	384	4.22
[FcN <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>100</b>	483	403	443	4.31
[FcN <sup>n</sup> Hex <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>101</b>	483	403	443	4.31
[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>66</b>	493	413	453	4.55
[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> <sup>n</sup> Pr]NTf <sub>2</sub> <b>68</b>	493	413	453	4.55
[FcP <sup>n</sup> Hex <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>73</b>	493	413	453	4.55
[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>69</b>	494	413	454	4.55
[FcPMe <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>63</b>	503	413	458	4.55
[FcPMe <sub>2</sub> <sup>n</sup> Pr]NTf <sub>2</sub> <b>64</b>	503	413	458	4.55
[FcPMe <sub>2</sub> <sup>n</sup> Bu]NTf <sub>2</sub> <b>65</b>	503	413	458	4.55
[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Et]NTf <sub>2</sub> <b>67</b>	503	413	458	4.55
[FcPPh <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>74</b>	543	464	504	4.55
[FcPPh <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>83</b>	563	483	523	4.55
[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ][NTf <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>75</b>	1023	943	983	4.55

<sup>a</sup> in [EMIm]NTf<sub>2</sub> (25 °C); c  $\approx$  5 mM; Scanrate: 50 mV/s; <sup>b</sup> ECW = elektrochemisches Fenster.

Die unterschiedlichen Alkylgruppen der Phosphonium-FcILs wirken sich nur marginal auf das jeweilige Redoxpotential  $E_{1/2}$  aus, wohingegen die Anzahl an Phenylsubstituenten einen messbaren Einfluss hat (Abbildung 2.12). Der sukzessive Austausch von Methyl- durch Phenylgruppen bewirkt hierbei eine Zunahme des Potentials um jeweils ca. 20 mV.

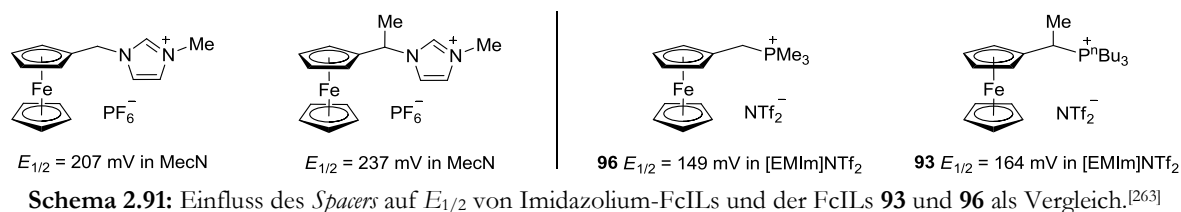
Durch die Anbindung von zwei Phosphonium-Gruppen an das Ferrocen-Gerüst ([Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **75**,  $E_{1/2}$  = 983 mV) wird im Vergleich zur entsprechenden monosubstituierten FcIL **74** ( $E_{1/2}$  = 504 mV) ein ca. doppelt so hohes Potential erhalten. Anhand des Spektrums von **75** wird ersichtlich, dass die Cyclovoltammetrie auch zur Bestimmung der Reinheit der entsprechenden Verbindung herangezogen werden kann. Neben den reversiblen Redoxprozessen von **75** können noch zusätzliche Redoxprozesse geringer Intensität beobachtet werden. Es wird davon ausgegangen, dass diese durch minimale Verunreinigungen von monoalkyliertem dppf entstehen, was unabhängig von den CV-Messungen auch durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der beiden freien Elektronenpaare wurde für dppf eine elektrochemische Dimerisierung während der cyclovoltammetrischen Messung diskutiert.<sup>[289]</sup> Ähnliche Reaktionen sind auch für monoalkyliertes dppf denkbar, was als Erklärung für die beobachteten Redoxprozesse dienen kann.



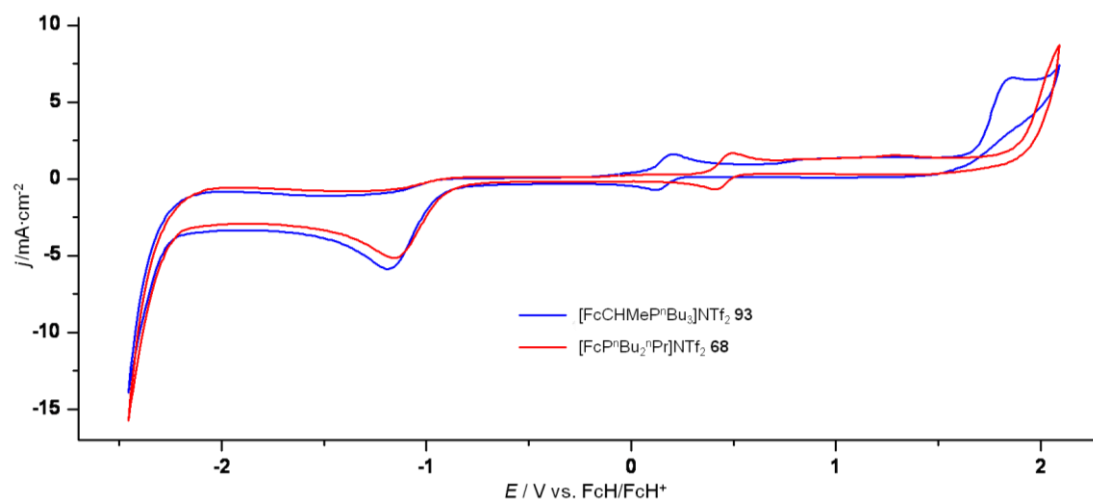
**Abbildung 2.12:** CV-Scans ausgewählter Phosphonium-FcILs im Vergleich mit Ferrocen; ca. 5 mM in [EMIm]NTf<sub>2</sub>; Scanrate: 50 mV/s gegen Ag/AgNTf<sub>2</sub> Referenzelektrode.

Zusätzlich zu den FcILs mit direkt am Cp-Ring gebundener Phosphonium-Gruppe sind in Abbildung 2.12 die Cyclovoltammogramme der beiden ferrocenbasierten ILs mit C<sub>1</sub>-*Spacer*, [FcCH<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>] **96** und [FcCHMeP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>] **93**, gezeigt. Wie zu erwarten wirkt sich der Abstand des Kations zum Ferrocen-Gerüst mit einer Differenz von ca. 300 mV signifikant auf das Redoxpotential aus. Die Art des *Spacers* (CH<sub>2</sub> vs. CHMe) hingegen hat nur einen marginalen Einfluss. Die zusätzliche Methylgruppe von **93** bewirkt im Vergleich zu **96** ein um 15 mV positiveres Redoxpotential. Ein ähnlicher Unterschied wird für die in Schema 2.91 gezeigten

Imidazolium-FcILs erhalten.<sup>[263]</sup> Das positivere Halbstufenpotential für die CHMe-substituierte Verbindung wird durch den sterischen Anspruch der Methylgruppe erklärt. Hierdurch kommt der Imidazolium-Substituent in die Nähe des Cp-Ringes und erhöht somit die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Imidazolium- und dem Ferrocenium-Kation.



Die vermutete geringere elektrochemische Stabilität der Verbindungen  $[\text{FcCHMeP}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$  **93** und  $[\text{FcCH}_2\text{PMe}_3]\text{NTf}_2$  **96** im Vergleich zu den Phosphonium-FcILs der Form  $[\text{FcPR}_3]\text{NTf}_2$  lässt sich auch cyclovoltammetrisch durch die jeweiligen elektrochemischen Fenster nachweisen. In Abbildung 2.13 sind exemplarisch die elektrochemischen Stabilitäten der Verbindungen  $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2^n\text{Pr}]\text{NTf}_2$  **68** und **93** in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  dargestellt. Während im kathodischen Bereich eine ähnliche Stabilität beobachtet wird, ist diese für **93** im anodischen Bereich um 290 mV geringer. Für **68** ergibt sich eine reversible Stabilität in einem Bereich von -2.45 V bis 2.10 V, was einem bemerkenswerten elektrochemischen Fenster von 4.55 V entspricht. Für **93** wird ein geringerer Stabilitätsbereich von -2.45 V bis 1.81 V ( $\text{ECW} = 4.26$  V) erhalten. Die geringere Stabilität lässt sich auf die Entstehung des Carbeniumions  $[\text{FcCHMe}]^+$  zurückführen, die irreversibel verläuft. Der zusätzliche irreversible Reduktionspeak bei -1.18 V, der bei allen Messungen in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  beobachtet wird, kann der Reduktion des EMIm-Kations zugeschrieben werden.<sup>[290]</sup>

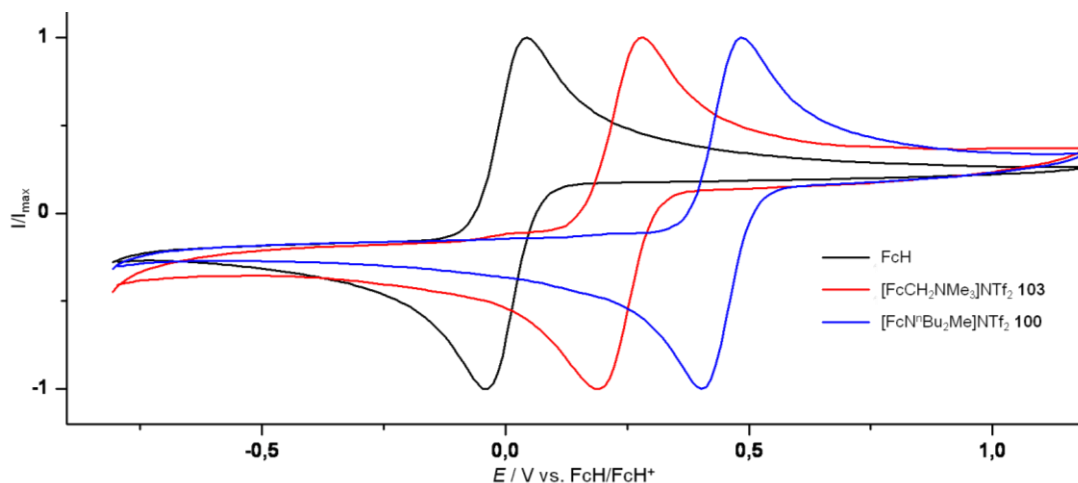


**Abbildung 2.13:** Vergleich der elektrochemischen Stabilität von **68** und **93** in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  bei 25 °C; 50 mV/s.

Wie zu erwarten weisen die Ammonium-FcILs der Form  $[\text{FcNR}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  ( $\text{R} = ^n\text{Bu}$ : **100**,  $\text{R} = ^n\text{Hex}$ : **101**) mit jeweils  $E_{1/2} = 443$  mV ein geringeres Redoxpotential ( $\Delta E_{1/2}$  ca. 10 mV) als die

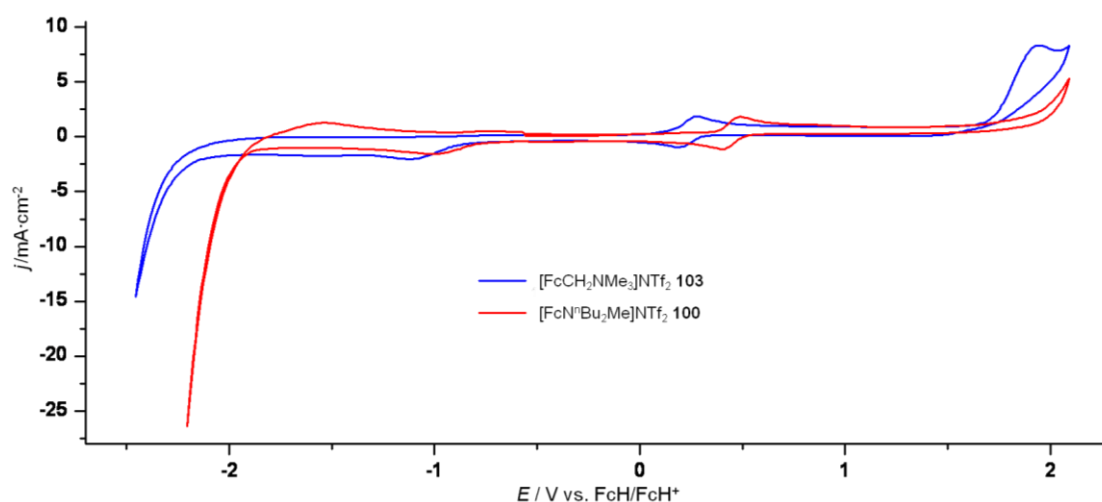


vergleichbaren Phosphonium-FcILs **66** und **73** auf (Abbildung 2.14). Interessanterweise weist  $[\text{FcCH}_2\text{NMe}_3]\text{NTf}_2$  **103** mit  $E_{1/2} = 239 \text{ mV}$  zwar ein geringeres Redoxpotential als die Ammonium-FcILs mit direkt am Cp-Ring gebundener Ammonium-Gruppe auf, allerdings ist dieser Wert um 90 mV größer als für die analoge Phosphonium-Verbindung  $[\text{FcCH}_2\text{PMe}_3]\text{NTf}_2$ .



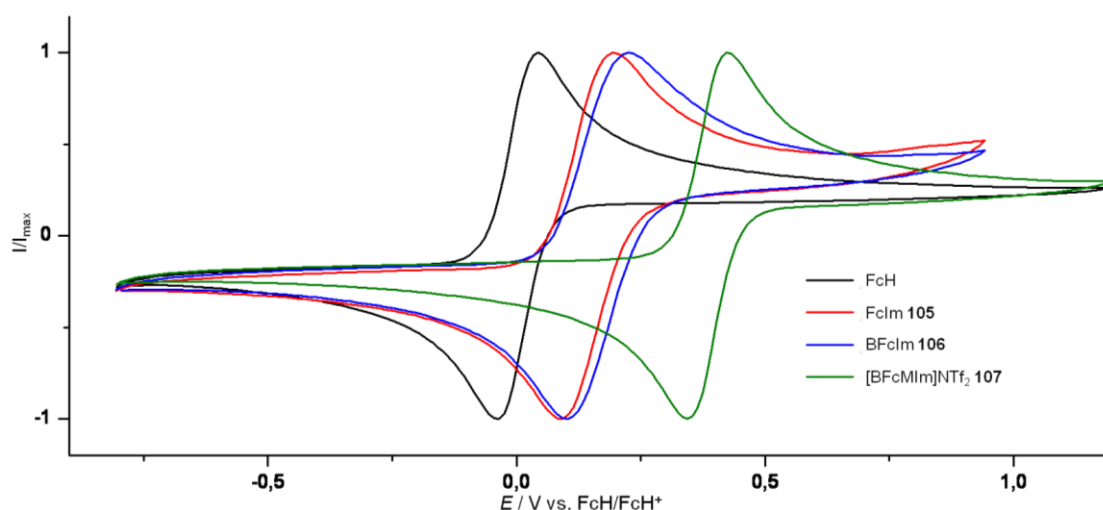
**Abbildung 2.14:** CV-Scans der Ammonium-FcILs **100** und **103** im Vergleich mit Ferrocen; ca. 5 mM in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$ ; Scanrate: 50 mV/s gegen  $\text{Ag}/\text{AgNTf}_2$  Referenzelektrode.

Auffallend bei **103** ist auch die höhere elektrochemische Stabilität im Vergleich zu  $[\text{FcN}^t\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  **100** im kathodischen Bereich (Abbildung 2.15). Während für **100** ab -2.35 V Zersetzung eintritt, weist **103** eine reversible Stabilität bis -2.47 V auf. Im Vergleich mit  $[\text{FcCH}_2\text{PMe}_3]\text{NTf}_2$  **96** wird zusätzlich eine höhere anodische Stabilität (1.90 V für **103** vs. 1.81 V für **96**) beobachtet, woraus ein größeres elektrochemisches Fenster von 4.37 V resultiert. Dies stimmt ebenfalls nicht mit den in der Literatur beschriebenen geringeren elektrochemischen Stabilitäten für Ammonium- im Vergleich mit Phosphonium-ILs überein.<sup>[291]</sup> Die Ammonium-FcILs der Form  $[\text{FcNR}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$  hingegen folgen diesem allgemeinen Trend und weisen in einem Stabilitätsbereich von -2.21 V bis 2.10 V ein im Vergleich zu den entsprechenden Phosphonium-FcILs um 240 mV geringeres elektrochemisches Fenster von 4.31 V auf.



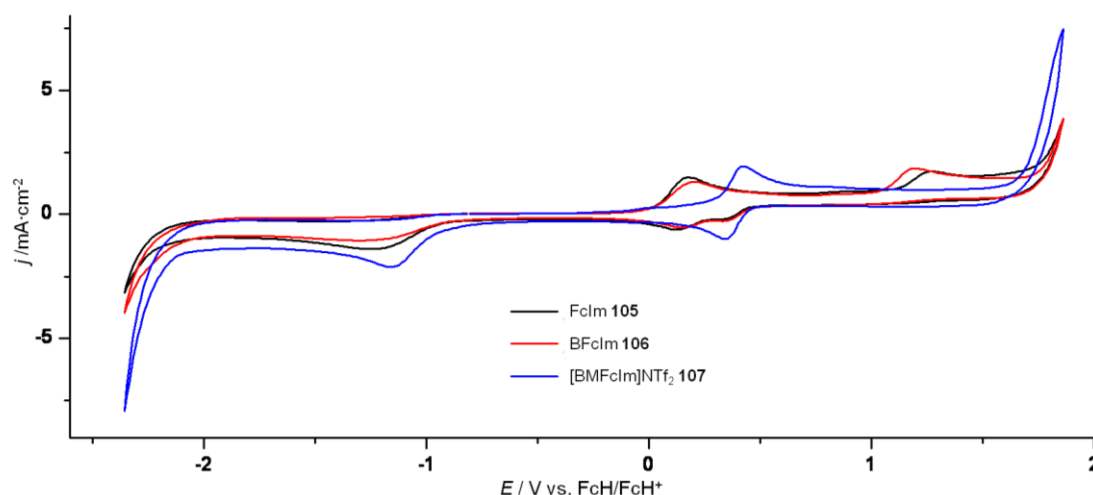
**Abbildung 2.15:** Vergleich der elektrochemischen Stabilitäten von **100** und **103** in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  bei 25 °C; 50 mV/s.

Der elektronenziehende Imidazol-Substituent der 2-Ferrocenylimidazole FcRIm **105** (R = H) und **106** (R = <sup>n</sup>Bu) bewirkt im Vergleich zu Ferrocen erwartungsgemäß positivere Redoxpotentiale ( $E_{1/2}$  (**105**) = 144 mV und  $E_{1/2}$  (**106**) = 164 mV) (Abbildung 2.16). Der Einfluss dieser Substituenten ist im Vergleich zu Formylferrocen  $E_{1/2}$  (MeCN) = 283 mV<sup>[224]</sup> und Acetylferrocen  $E_{1/2}$  (MeCN) = 248 mV<sup>[224]</sup> aufgrund der geringeren Elektronegativität von Stickstoff niedriger. Die Quartärnisierung von **106** mit MeNTf<sub>2</sub> hingegen hat einen starken Einfluss auf das Redoxpotential der Imidazolium-FcIL [BFcMIm]NTf<sub>2</sub> **107**. Durch die Delokalisierung der positiven Ladung wird mit  $E_{1/2}$  = 384 mV ein Mittelwert zwischen den FcILs mit direkt am Cp-Ring gebundener Phosphonium/Ammonium-Gruppe und den entsprechenden Verbindungen mit einem C<sub>1</sub>-Spacer erhalten. Hiermit weist **107** ein ähnliches Redoxpotential wie die vergleichbare Imidazolium-FcIL [MFCIm]PF<sub>6</sub> ( $E_{1/2}$  (MeCN) = 376 mV) auf.<sup>[263]</sup> Der geringe Unterschied von 8 mV kann vermutlich auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt werden.



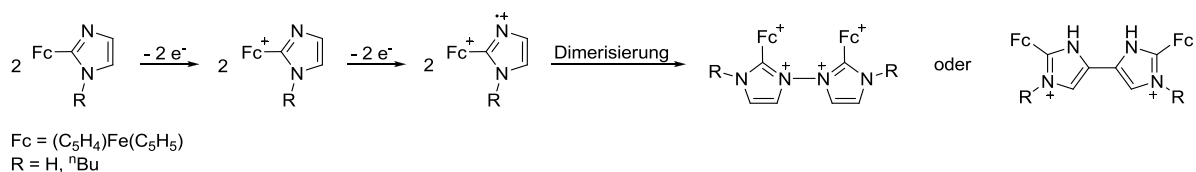
**Abbildung 2.16:** CV-Scans der Ferrocenylimidazole FcIm **105** und BFcIm **106** sowie der Imidazolium-FcIL **107** im Vergleich mit Ferrocen; ca. 5 mM in [EMIm]NTf<sub>2</sub>; Scanrate: 50 mV/s gegen Ag/AgNTf<sub>2</sub> Referenzelektrode.

In Abbildung 2.17 sind die elektrochemischen Stabilitäten der 2-Ferrocenylimidazole **105** und **106** sowie der Imidazolium-FcIL **107** abgebildet. Für **107** wird eine anodische Stabilität bis 1.87 V und im kathodischen Bereich ein reversibles Redoxverhalten bis -2.35 V erhalten, was einem elektrochemischen Fenster von 4.22 V entspricht. Die literaturbekannte irreversible reduktive Zersetzung des Imidazolium-Kations kann nicht eindeutig zugeordnet werden, da in diesem Bereich der irreversible Redoxprozess des Lösungsmittels [EMIm]NTf<sub>2</sub> beobachtet wird.<sup>[290]</sup> Im Vergleich mit den in dieser Arbeit dargestellten Phosphonium- und Ammonium-FcILs weist **107** eine geringfügig niedrigere elektrochemische Stabilität auf, die im Bereich anderer Imidazolium-ILs liegt.<sup>[292]</sup>



**Abbildung 2.17:** Vergleich der elektrochemischen Stabilität von **105-107** in [EMIm]NTf<sub>2</sub> bei 25 °C; Scanrate: 50 mV/s.

Während für die Imidazolium-FcIL **107** ausschließlich die reversible Redoxreaktion des Ferrocen-Gerüsts beobachtet wird, können bei den 2-Ferrocenylimidazolen zusätzliche Redoxprozesse identifiziert werden. Im anodischen Bereich wird jeweils eine irreversible Oxidation bei ca. 1.25 V beobachtet und der Reduktionspeak des Ferrocenium-Kations spaltet bei beiden Verbindungen in zwei separate Peaks auf. Dies deutet auf eine irreversible Reaktion der Imidazol-Substituenten hin.<sup>14</sup> Der neu entstandene Reduktionspeak bei 344 mV entspricht dem vergleichbaren Peak der Imidazolium-FcIL **107**, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt ebenfalls um eine Imidazolium-Verbindung handelt. Seit Längerem ist die elektrochemische Polymerisation von Imidazolen bekannt,<sup>[293]</sup> was sich auf die hier beschriebenen Systeme übertragen lässt. In Schema 2.92 ist davon abgeleitet ein möglicher Mechanismus für eine elektrochemische Dimerisierung der 2-Ferrocenylimidazole **105** und **106** abgebildet.

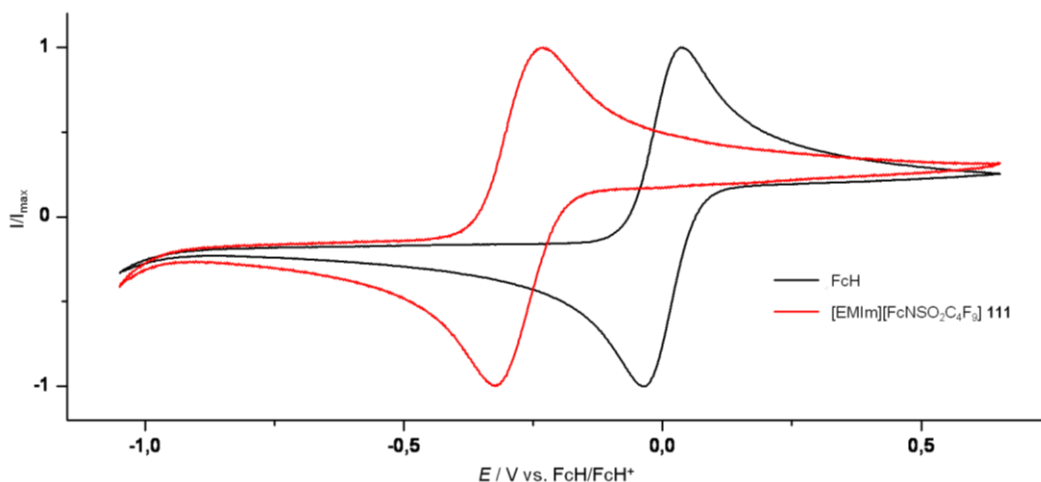


**Schema 2.92:** Möglicher Mechanismus für die elektrochemische Dimerisierung der 2-Ferrocenylimidazole.

Während für die FcILs mit elektronenziehenden kationischen Substituenten im Vergleich zu Ferrocen stets signifikant positivere Redoxpotentiale von ca. 450 mV erhalten wurden, weist die FcIL [EMIm][FcNSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>] **111** mit  $E_{1/2} = -277$  mV ein negativeres Halbstufenpotential auf (Abbildung 2.18). Die negative Verschiebung kann auf die negative Ladung des Anions

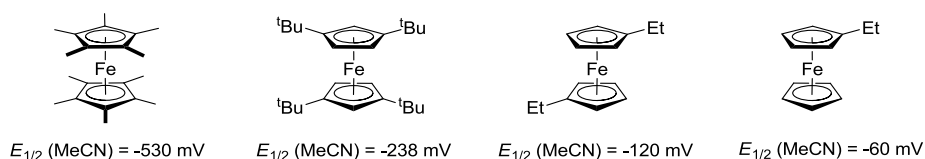
<sup>14</sup> Die Summe der Stromdichten dieser beiden Peaks entspricht ungefähr der Stromdichte des jeweiligen 2-Ferrocenylimidazols, weshalb davon ausgegangen wird, dass eine Reaktion der Imidazol-Substituenten stattgefunden hat.

zurückgeführt werden. Die Delokalisierung über die S–O-Bindungen (vgl. Schema 2.87) führt jedoch zu einer Absenkung der Elektronendichte am Stickstoffatom, was den geringeren Einfluss auf das Halbstufenpotential erklärt. Zusätzlich schmälert die elektronenziehende  $\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ -Gruppe die Auswirkung der negativen Ladung.<sup>[294]</sup>



**Abbildung 2.18:** CV-Scan der FcIL  $[\text{EMIm}][\text{FcNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]$  **111** im Vergleich mit Ferrocen; ca. 5 mM in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$ ; Scanrate: 50 mV/s gegen Ag/AgNTf<sub>2</sub> Referenzelektrode.

Ein vergleichbares Halbstufenpotential wurde für das Ferrocenylboratanion der Verbindung  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{FcB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]$  ( $E_{1/2}$  (DMSO) = -240 mV) beobachtet.<sup>[269c]</sup> In neutralen Ferrocenverbindungen wird eine negative Verschiebung des Redoxpotentials nur durch die Einführung von Substituenten mit +I- oder +M-Effekt erzielt.<sup>[137,295]</sup> Der Einfluss der Anzahl dieser Substituenten kann durch den Vergleich unterschiedlich substituierter Alkylferrocene dargestellt werden (Schema 2.93). Er sinkt erwartungsgemäß mit Abnahme der Anzahl an Alkylsubstituenten und ist bei monosubstituierten Ferrocenen am schwächsten.<sup>15</sup>

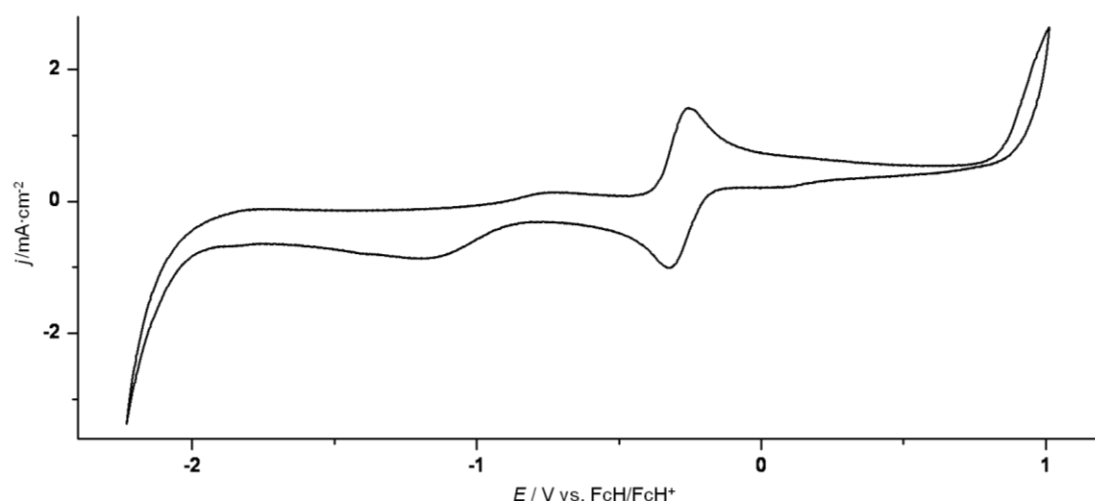


**Schema 2.93:** Einfluss der Anzahl an Alkylgruppen auf das Redoxpotential (alle Werte vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ).<sup>[137,295]</sup>

Die neue FcIL mit Ferrocen-Gerüst im Anion  $[\text{EMIm}][\text{FcNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]$  **111** weist im kathodischen Bereich bei -1.18 V einen irreversiblen Redoxprozess auf, der auf die Zersetzung des Kations beziehungsweise des Lösungsmittels  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  zurückgeführt werden kann (Abbildung 2.19).<sup>[290]</sup> Für **111** wird eine anodische Stabilität bis 1.01 V erhalten, womit **111** eine erheblich geringere anodische Stabilität als die Phosphonium- (2.10 V), Ammonium- (2.10 V) und Imidazolium-FcILs (1.87 V) aufweist. Die elektrochemische Stabilität reicht im kathodischen

<sup>15</sup> Im Zuge dieser Arbeit wurde FcEt in  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  vermessen und ein Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -57$  mV erhalten, was auf einen geringen Lösungsmittelleffekt zwischen  $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$  und MeCN hindeutet.

Bereich bis -2.23 V, was vergleichbar mit den Ammonium-FcILs (-2.21 V) und geringfügig geringer als die Phosphonium- (-2.45 V) und Imidazolium-FcILs (-2.35 V) ist. Somit wird für **111** ein elektrochemisches Fenster in [EMIm]NTf<sub>2</sub> von 3.24 V erhalten.



**Abbildung 2.19:** Elektrochemische Stabilität von [EMIm][FcNSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>] **111** in [EMIm]NTf<sub>2</sub> bei 25 °C; 50 mV/s.



# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders erwähnt, gelten die in **Kapitel I** gemachten Angaben.

### 4.1.1 Startmaterialien

Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:  $n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$ ,<sup>[211]</sup>  $[n\text{Bu}_3\text{PH}]\text{Br}$ ,<sup>[247]</sup>  $\text{PhP}^n\text{Bu}_2$ ,<sup>[170]</sup>  $\text{FcPPh}_2$ ,<sup>[141]</sup>  $\text{FcCHO}$ ,<sup>[265]</sup>  $\text{FcCH}_2\text{OH}$ ,<sup>[246]</sup>  $\text{FcCHMeOH}$ ,<sup>[245]</sup>  $\text{FcEt}$ ,<sup>[296]</sup>  $\text{FcTMS}$ ,<sup>[297]</sup>  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_3$ ,<sup>[9]</sup>  $\text{FcNH}_2$ ,<sup>[14a]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]\text{NTf}_2$ ,<sup>[71b]</sup>  $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6][\text{PF}_6]_2$ ,<sup>[298]</sup>  $\text{HNTf}_2$ ,<sup>[222]</sup>  $n\text{BuNTf}_2$ ,<sup>[203]</sup>  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$ ,<sup>[299]</sup>  $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ ,<sup>[222]</sup>  $\text{F}_9\text{C}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,<sup>[274]</sup> sowie  $\text{FcSO}_2\text{Cl}$ .<sup>[280]</sup>

Folgende Edukte standen im Arbeitskreis zur Verfügung und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet:  $\text{dppf}$ ,  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{BnK}$ ,  $\text{NaCp}$ ,  $\text{AgPF}_6$ ,  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ ,  $\text{FcCH}_2\text{NMe}_2$ ,  $[\text{EMIm}][\text{OCO}_2\text{Me}]$ ,  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$ , sowie  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NK}$ .

Alle Reaktionen in denen Silbersalze verwendet wurden, wurden unter Lichtausschluss durchgeführt.

### 4.1.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Zuordnung der einzelnen Resonanzsignale erfolgte nach der in den Schemata angezeigten Nummerierung. Falls keine Zuordnung für die Positionen  $\alpha$  und  $\beta$  der Cp-Ringe möglich war, wurden die Signale allgemein mit  $\text{H}_{\text{Cp}}$  bzw.  $\text{C}_{\text{Cp}}$  bezeichnet.

### 4.1.3 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Zuordnung der Absorptionsbanden der zu Grunde liegenden Molekülschwingungen erfolgt nur in ausgewählten Fällen für charakteristische Struktureinheiten durch Vergleich mit ähnlichen literaturbekannten Verbindungen.<sup>[300]</sup>

#### 4.1.4 Elementaranalyse

Im Falle der flüchtigen Phosphine war eine Elementaranalyse auch nach mehrmaligem Messen nicht möglich, da die mit Proben gefüllten Tiegel trotz Kaltverschweißen innerhalb einer *Glove-Box* stets ausliefen. Die Reinheit der entsprechenden Verbindungen kann allerdings durch NMR-Spektroskopie, sowie hochaufgelöster Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

#### 4.1.5 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs AVANTES AvaSpec-2048 PC-Spektrophotometer bei RT innerhalb einer *Glove-Box* unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgenommen. Es wurde ausschließlich getrocknetes und entgastes Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet.

#### 4.1.6 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Daten wurden unter Verwendung einer Microcell HC-Messzelle (Fa. RHD INSTRUMENTS)<sup>[285]</sup> und einem Iviumstat-Potentiometer (Fa. IVIUM TECHNOLOGIES) innerhalb einer *Glove-Box* (N<sub>2</sub>-Schutzgas; O<sub>2</sub>-Gehalt <2 ppm, Wasser-Gehalt <1 ppm) aufgenommen. Falls nicht anders angeführt wurden alle Messungen bei 25.0 °C ±0.1 °C und einer Analytenkonzentration von ca. 5.0mM in [EMIm]NTf<sub>2</sub> durchgeführt. Es wurde ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet, wobei ein Platindraht (Ø = 0.25 mm) als Arbeitselektrode und ein 70 µl Platintiegel als Probengefäß sowie Gegenelektrode fungierte. Beide wurden vor Benutzung mit einer Diamantpaste (0.25 µm; Fa. KEMET) poliert. Die Referenzelektrode bestand aus 100mM Ag/AgNTf<sub>2</sub> in [EMIm]NTf<sub>2</sub>.<sup>[286]</sup> Das Potential der Referenzelektrode wurde vor und nach den Messungen unter Zuhilfenahme einer Ferrocenlösung (6.22mM in [EMIm]NTf<sub>2</sub>) bestimmt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV/s falls nicht anders beschrieben.

#### 4.1.7 Impedanzspektroskopie

Leitfähigkeitsmessungen wurden unter Verwendung einer Microcell HC-Messzelle (Fa. RHD INSTRUMENTS)<sup>[285]</sup> und einem Alpha-AK Impedanz-Messgerät (Fa. NOVOCONTROL) mit einem POT/Gal 15V 10A-Modul innerhalb einer *Glove-Box* (Ar-Schutzgas; O<sub>2</sub>-Gehalt <1 ppm, Wasser-Gehalt <1 ppm) aufgenommen. Es wurde ein Vier-Elektroden-Aufbau verwendet, wobei ein Platindraht (Ø = 0.3 mm) als Arbeitselektrode und ein 70 µl Platintiegel als Probengefäß sowie Gegenelektrode fungierte. Die temperaturabhängigen Messungen wurden in einem Frequenzbereich von 10<sup>6</sup>-1 Hz und mit einer Temperaturgenauigkeit von ±0.1 °C durchgeführt.



#### 4.1.8 TGA/DSC

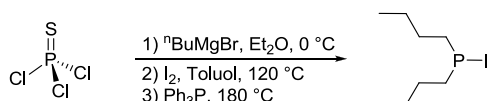
TGA-Messungen wurden mit einem TGA/SDTA 851° (Fa. METTLER TOLEDO) im Temperaturbereich 25 °C - 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Schmelzpunkte ( $T_m$  oder  $T_g$ ) wurden entweder mit einem DSC 821° (10 °C/min; Fa. METTLER TOLEDO) oder optisch mittels eines Melting Point B-540 (Fa. BÜCHI) bestimmt.

#### 4.1.9 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden von Dipl. Chem. Timo Gneuß am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Für die Berechnung des Raman-Spektrums von  $^n\text{Bu}_2\text{P}(\text{I}_2)\text{-P}^n\text{Bu}_2$  wurde eine Geometrieoptimierung (Gasphasenoptimierung) der Kristallstruktur mit dem Programm GAUSSIAN09 (Version A.02) und dem (Hybrid-)Funktional B3LYP (Basissatz def2-SVP) durchgeführt. Mittels Frequenzrechnung wurde überprüft, ob die optimierte Geometrie einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht. Die Zuordnung der einzelnen Schwingungen wurde mit dem Programm CHEMCRAFT angezeigt.

### 4.2 Ligandsynthesen

#### 4.2.1 Versuch der Darstellung von $^n\text{Bu}_2\text{PI}$ **33**



24.31 g Magnesiumspäne (1.00 mol, 3.2 eq) wurden in 300 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und tropfenweise mit 113 mL 1-Bromobutan (1.05 mol, 3.4 eq) in 150 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei RT versetzt, sodass die Temperatur stets oberhalb 35 °C lag. Nach 1.5 d rühren bei RT wurde zu dem *in situ* generierten GRIGNARD-Reagenz bei 0 °C 31.6 mL Thiophosphoryltrichlorid (0.31 mol, 1.0 eq) in 60 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft (Achtung: exotherme Reaktion). Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Bei RT wurde die Reaktionsmischung vorsichtig auf 500 mL Eiswasser gegeben und mit verdünnter Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde das erhaltene Tetrabutylphosphindisulfid<sup>[145c]</sup> (34.07 g, 96.10 mmol) in 80 mL Toluol gelöst und mit 24.39 g Iod (96.10 mmol, 0.5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf RT gebracht und alle flüchtigen

Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 60.49 g  $\text{Ph}_3\text{P}$  (0.23 mol, 1.2 eq) versetzt und für zwölf Stunden auf 180 °C erhitzt. Die Reinigung des Rohproduktes durch Destillation (95 °C, 4 mbar) lieferte ein gelbes Produktgemisch.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 5.4 (14.7%), 5.9 (4.4%), 23.6 (2.0%), 24.1 (1.9%), 24.3 (1.9%), 52.0 (2.9%), 52.2 (2.9%), 52.5 (59.0%), 54.5 (3.2%), 54.8 (3.2%), 99.9 (2.0%), 100.2 (1.9%) ppm.

*Anmerkung:* Während der Lagerung des Produktgemisches in einer *Glove-Box* konnten durch Sublimation gelbe Kristalle erhalten werden. Röntgenkristallographisch konnte der Donor-Akzeptor-Komplex  $^n\text{Bu}_2\text{P}(\text{I}_2)-\text{P}^n\text{Bu}_2$  identifiziert werden.

Analytik von  $^n\text{Bu}_2\text{P}(\text{I}_2)-\text{P}^n\text{Bu}_2$ :

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 78.3 ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.78 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (sext, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.35-1.48 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.75-1.83 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

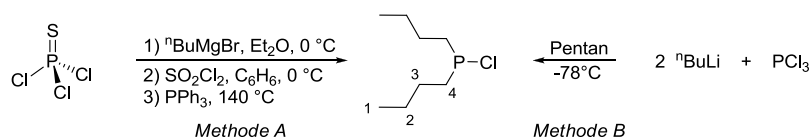
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 13.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 32.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**EI-HRMS:** pos.:  $m/z$  (%) =  $[\text{I}_2]$  ber. 253.8089; gef. 253.8090.

**Raman** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 1073 (*w*), 545 (*m*), 416 (*w*), 371 (*m*), 332 (*m*), 319 (*w*), 284 (*m, br*), 253 (*w*), 202 (*s*), 182 (*m*), 119 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$T_m$ :** 57 - 61 °C ( $T_d$  = 223-225 °C)

## 4.2.2 Darstellung von $^n\text{Bu}_2\text{PCl}$ **36**



*Methode A:* 34.07 g Tetrabutylphosphindisulfid<sup>16</sup> (96.10 mmol, 1.0 eq) wurden in 80 mL Benzol gelöst und tropfenweise bei 0 °C mit 7.8 mL Sulfurylchlorid (12.97 g, 96.10 mmol, 1.0 eq) in 40 mL Benzol versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT gebracht und nach Entfernen des LM im FV destilliert (145 °C, 1 mbar;  $T_b$  = 100 °C). Es wurden 53.08 g Dibutylthiophosphinylchlorid<sup>[163]</sup> (0.25 mmol, 81%) erhalten.

9.5 g Dibutylthiophosphinylchlorid (45.0 mmol, 1.0 eq) wurden mit 11.7 g  $\text{Ph}_3\text{P}$  (45.0 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 2 d auf 140 °C erhitzt. Eine anschließende Destillation (150 °C, 3.5 mbar) ergab 8.06 g Dibutylchlorphosphin (45.0 mmol, 100%).

<sup>16</sup> Die Darstellung von Tetrabutylphosphindisulfid verlief analog zu  $^n\text{Bu}_2\text{PI}$ .

Auf diese Route wurde Dibutylchlorphosphin ausgehend von Thiophosphoryltrichlorid in einer Gesamtausbeute von 50% erhalten.

*Methode B:* 3.36 g  $\text{PCl}_3$  (24.47 mmol, 1.0 eq) wurden in 120 mL Pentan gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 15.3 mL  $^n\text{BuLi}$  (1.6M in Hexan, 24.47 mmol, 1.0 eq) versetzt. Es wurde für 2 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend zur resultierenden farblosen Suspension ein weiteres Äquivalent  $^n\text{BuLi}$  tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend kalt über Celite<sup>®</sup> filtriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden im FV bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt und das erhaltene milchig/gelbe Öl durch Destillation ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 16 mbar) gereinigt. Es wurde 1.62 g Dibutylchlorphosphin (8.97 mmol, 37%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

*Anmerkung:* Es ist notwendig die Temperatur über den gesamten Zeitraum der Reaktion unter  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  zu halten, da bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen stattfinden, was durch eine Orangefärbung der Reaktionslösung deutlich wird. Zusätzlich zu dem gewünschten Produkt konnte bei der Destillation  $^n\text{BuPCl}_2$  (467 mg, 2.93 mmol, 12%) erhalten werden.

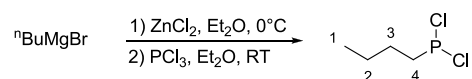
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 112.9$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.79$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, H-1), 1.17-1.31 (m, 4H, H-2), 1.36-1.50 (m, 4H, H-3), 1.51-1.72 (m, 4H, H-4) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.9$  (s, C-1), 24.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz, C-2), 27.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz, C-3), 35.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 29.7$  Hz, C-4) ppm.

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[179]</sup>

#### 4.2.3 Darstellung von $^n\text{BuPCl}_2$ **37**



16.0 g  $^n\text{BuMgBr}$  (0.10 mol, 1.7 eq) wurden in 150 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit 16.2 g  $\text{ZnCl}_2$  (0.12 mol, 2.0 eq) in 520 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Die erhaltene Suspension wurde für 30 min bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend bei RT mit 8.2 g  $\text{PCl}_3$  (0.06 mol, 1.0 eq) versetzt. Die blass gelbe Suspension wurde für 2 d bei RT gerührt und anschließend für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das LM wurde zur Hälfte im FV entfernt und die Reaktionsmischung über Celite<sup>®</sup> filtriert. Das restliche LM wurde bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  im FV entfernt und der Rückstand durch Destillation ( $57\text{ }^\circ\text{C}$ , 27 mbar) gereinigt.

**Ausbeute:** 2.73 mg (17.17 mmol, 41%)

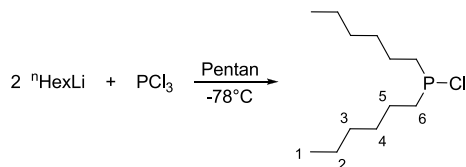
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 195.3$  ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.65$  (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, H-1), 0.96-1.08 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-2), 1.20-1.33 (m, 2H, H-3), 1.71-1.81 (m, 2H, H-4) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.6$  (s, C-1), 23.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz, C-2), 25.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.6$  Hz, C-3), 42.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 44.4$  Hz, C-4) ppm.

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[301]</sup>

#### 4.2.4 Darstellung von $^n\text{Hex}_2\text{PCl}$ **38**



17.42 g  $\text{PCl}_3$  (127.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 500 mL Pentan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise über 80 min mit einer mit Trockeneis gekühlten Lsg. aus 47.4 mL  $^n\text{HexLi}$  (2.68M in Hexan, 127.0 mmol, 1.0 eq) in 100 mL Pentan versetzt. Es wurde für 1.5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend zur resultierenden farblosen Suspension ein weiteres Äquivalent  $^n\text{HexLi}$  auf gleiche Weise über 3 h zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dabei auf  $-64^\circ\text{C}$  erwärmt. Die farblose Suspension wurde auf RT erwärmt und bei  $60^\circ\text{C}$  alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert, wobei eine Farbänderung der Suspension von farblos über beige nach orange/braun beobachtet wurde. Die Reinigung des Rohproduktes durch Destillation ( $150^\circ\text{C}$ , 0.1 mbar) ergab eine farblose, leicht zähflüssige Flüssigkeit ( $T_b = 112^\circ\text{C}$ , 0.1-0.3 mbar).

*Anmerkung:* Zusätzlich zu dem gewünschten Produkt konnten bei der Destillation noch  $^n\text{HexPCl}_2$  **39** ( $T_b = 37\text{-}42^\circ\text{C}$ , 0.3 mbar; 296 mg, 1.58 mmol, 1%) und  $^n\text{Hex}_3\text{P}$  **40** ( $T_b = 137^\circ\text{C}$ ,  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar; 4.25 g, 14.83 mmol, 12%) erhalten werden.

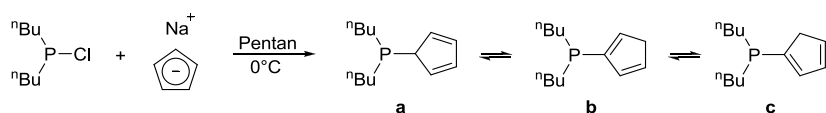
**Ausbeute:** 16.90 g (71.39 mmol, 56%)

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 113.6$  ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.86$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, H-1), 1.09-1.30 (m, 12H, H-2, H-3, H-4), 1.43-1.53 (m, 4H, H-5), 1.55-1.65 (m, 4H, H-6) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.2$  (s, C-1), 22.9 (s, C-2), 24.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz, C-5), 30.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz, C-4), 31.8 (s, C-3), 35.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 29.8$  Hz, C-6) ppm.

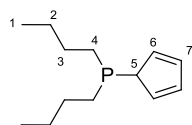
#### 4.2.5 Darstellung von ${}^n\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_5$ **79**



1.72 g NaCp (19.53 mmol, 1.2 eq) wurden in ca. 100 mL Pentan suspendiert, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 1.93 g  ${}^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  (16.22 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT gebracht und anschließend bei RT über Nacht gerührt. Die erhaltene Suspension wurde zur Hälfte eingengt, über Celite® filtriert und zweimal mit ca. 20 mL Pentan gewaschen. Das LM der gesammelten Phasen wurde anschließend im FV entfernt und das gewünschte Produkt als blass orangefarbenes Öl erhalten, welches sich an Luft schnell braun verfärbt.

**Ausbeute:** 2.96 g (14.08 mmol, 87%)

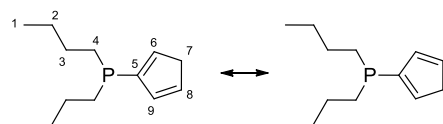
**${}^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -20.8 (4%, **a**), -37.5 (68%, **b**), -40.3 (28%, **c**) ppm.



**Isomer-a:**

**${}^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.83 (t,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H-1), 1.27-1.43 (m, 8H, H-2, H-3), 1.45-1.60 (m, 4H, H-4), 3.39-3.42 (m, 1H, H-5), 6.46-6.50 (m, 4H, H-6, H-7) ppm.

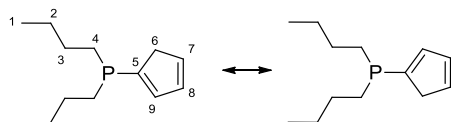
**${}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 14.0 (s, C-1), 26.3 (d,  ${}^3J_{\text{CP}} = 17.7$  Hz, C-2), 28.0 (d,  ${}^1J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz, C-4), 29.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}} = 16.8$  Hz, C-3), 52.7 (d,  ${}^1J_{\text{CP}} = 24.0$  Hz, C-5), 132.0 (d,  ${}^3J_{\text{CP}} = 3.4$  Hz, C-7), 135.1 (d,  ${}^2J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz, C-6) ppm.



**Isomer-b:**

**${}^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.83 (t,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H-1), 1.27-1.43 (m, 8H, H-2, H-3), 1.45-1.60 (m, 4H, H-4), 2.84-2.87 (m, 2H, H-7), 6.42-6.44 (m, 2H, H-6, H-9), 6.76-6.80 (dq,  ${}^3J_{\text{PH}} = 5.0$  Hz,  ${}^3J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-8) ppm.

**${}^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 14.0 (s, C-1), 24.7 (d,  ${}^3J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz, C-2), 28.3 (d,  ${}^1J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz, C-4), 28.9 (d,  ${}^2J_{\text{CP}} = 14.1$  Hz, C-3), 42.8 (d,  ${}^3J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz, C-7), 133.1 (d,  ${}^2J_{\text{CP}} = 8.0$  Hz, C-6), 136.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz, C-9), 140.2 (d,  ${}^3J_{\text{CP}} = 25.2$  Hz, C-8), 147.0 (d,  ${}^1J_{\text{CP}} = 19.7$  Hz, C-5) ppm.



**Isomer-c:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H-1), 1.27-1.43 (m, 8H, H-2, H-3), 1.45-1.60 (m, 4H, H-4), 2.74-2.78 (m, 2H, H-6), 6.31-6.34 (m, 2H, H-9), 6.52-6.54 (m, 1H, H-8), 6.60-6.61 (m, 1H, H-7) ppm.

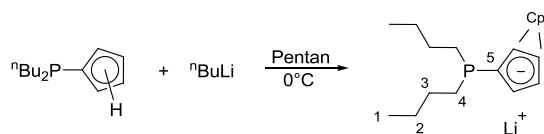
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 14.0 (s, C-1), 24.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz, C-2), 27.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz, C-4), 28.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.8$  Hz, C-3), 43.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz, C-6), 133.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz, C-7), 133.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.3$  Hz, C-9), 139.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 23.1$  Hz, C-8), 145.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 18.0$  Hz, C-5) ppm.

**EI-HRMS**: pos.:  $m/z$  (%) = [M] ber. 210.1537; gef. 210.1539.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3091 (*w*), 3070 (*w*), 2956 (*s*), 2925 (*s*), 2871 (*m*), 2858 (*m*), 1463 (*m*), 1416 (*m*), 1375 (*m*), 1345 (*m*), 1295 (*w*), 1260 (*w*), 1221 (*w*), 1199 (*w*), 1092 (*m*), 1066 (*m*), 993 (*m*), 968 (*w*), 948 (*m*), 928 (*w*), 893 (*s*), 863 (*w*), 841 (*vm*), 810 (*m*), 788 (*m*), 717 (*m*), 678 (*s*), 585 (*m*), 463 (*w*), 436 (*w*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>P (210.30 g/mol): ber. C 74.25, H 11.02%; gef. C 69.01, H 10.47%.

#### 4.2.6 Darstellung von [<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>Li<sup>-</sup> **80**



787 mg <sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (3.74 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL Pentan gelöst, auf 0 °C gekühlt und anschließend tropfenweise mit 1.47 mL <sup>n</sup>BuLi (2.55M in Hexan, 3.74 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und für 6 h gerührt. Die farblose, hochviskose Lsg. wurde im FV eingengt und ein extrem hochviskoses, blass gelbes Harz erhalten.

**Ausbeute**: 809 mg (3.74 mmol, 100%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  = -41.5 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H-1), 1.30-1.40 (m, 8H, H-2, H-3), 1.49-1.54 (m, 4H, H-4), 5.80-5.82 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 5.91-5.94 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  = 14.9 (s, C-1), 26.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz, C-2), 30.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz, C-4), 32.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, C-3), 106.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 110.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.8$  Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm.<sup>17</sup>

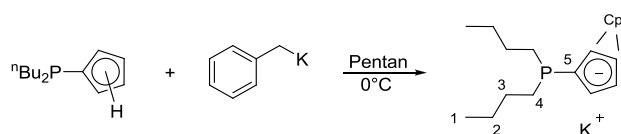
**<sup>7</sup>Li-NMR** (155 MHz, THF-d<sup>8</sup>):  $\delta$  = -6.9 ppm.

<sup>17</sup> Das Signal des quartären *ipso*-Kohlenstoffatoms wird unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 2955$  (*m*), 2924 (*m*), 2871 (*m*), 2857 (*m*), 1463 (*m*), 1414 (*w*), 1377 (*w*), 1341 (*w*), 1295 (*w*), 1199 (*w*), 1092 (*m*), 1166 (*w*), 1091 (*m*), 1033 (*w*), 966 (*w*), 940 (*w*), 892 (*w*), 862 (*w*), 831 (*m*), 762 (*s*), 742 (*s*), 665 (*m*), 465 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{LiP}$  (216.23 g/mol): ber. C 72.21, H 10.26%; gef. C 68.71, H 9.90%.

#### 4.2.7 Darstellung von $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_4]\text{K}$ **81**



968 mg  $^n\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_4$  (4.60 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, auf 0 °C gekühlt und portionsweise mit 599 mg  $\text{BnK}$  (4.60 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die entstandene hellbraune Suspension wurde filtriert, das farblose Filtrat mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen und im FV getrocknet.

**Ausbeute**: 926 mg (3.73 mmol, 81%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = -38.6$  ppm.

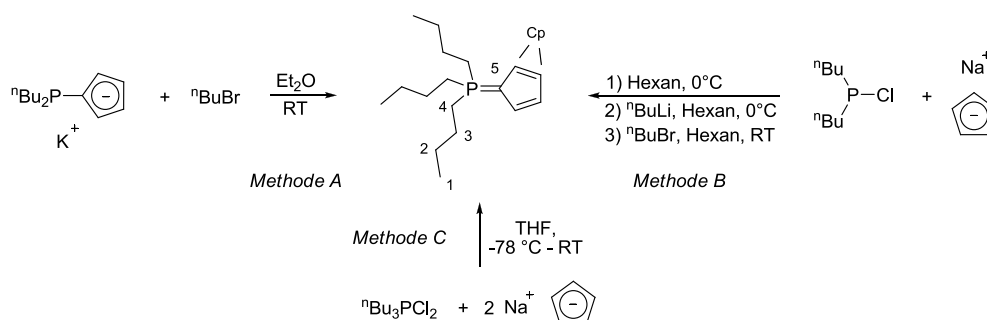
**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = 0.93$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, H-1), 1.29-1.58 (m, 12H, H-2, H-3, H-4), 5.64-5.69 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.76-5.81 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = 15.1$  (s, C-1), 26.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz, C-2), 31.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 16.1$  Hz, C-4), 32.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz, C-3), 108.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 7.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 111.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 18.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 111.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 1.8$  Hz, C-5) ppm.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3059$  (*w*), 2956 (*m*), 2923 (*m*), 2871 (*m*), 2856 (*m*), 1463 (*m*), 1432 (*m*), 1377 (*w*), 1343 (*w*), 1202 (*w*), 1178 (*w*), 1092 (*w*), 1029 (*m*), 967 (*w*), 889 (*w*), 779 (*m*), 729 (*s*), 716 (*s*), 644 (*m*), 496 (*w*), 472 (*m*), 446 (*w*), 425 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{KP}$  (248.39 g/mol): ber. C 62.86, H 8.93%; gef. C 60.87, H 8.77%; gef. C 61.29, H 8.87%.

#### 4.2.8 Darstellung von ${}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$ **15**



*Methode A:* 922 mg [ ${}^n\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_4$ ] $\text{K}^+$  (3.71 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert, bei RT mit 562 mg  ${}^n\text{BuBr}$  (4.10 mmol, 1.1 eq) versetzt und 1 d bei RT gerührt. Die erhaltene Reaktionslsg. wurde über einen Spritzenfilter filtriert und das LM im FV entfernt. Das erhaltene orangefarbene, zähflüssige Öl (815 mg, 3.06 mmol, 82%) wurde im FV getrocknet.

*Methode B:* 1.00 g  $\text{NaCp}$  (11.35 mmol, 1.2 eq) wurden in ca. 60 mL Hexan suspendiert, auf 0 °C gekühlt und mit 1.71 g  ${}^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  (9.46 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Die farblose Suspension wurde erneut auf 0 °C gekühlt, mit 3.7 mL  ${}^n\text{BuLi}$  (2.55M in Hexan, 9.46 mmol, 1.0 eq) tropfenweise versetzt und anschließend langsam auf RT aufgetaut. Die sehr viskose Reaktionsmischung wurde für 3 h bei RT gerührt, daraufhin mit 1.94 g  ${}^n\text{BuBr}$  (14.19 mmol, 1.5 eq) versetzt und über Nacht gerührt. Die erhaltene blass gelbe Lsg. wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert. Der Rückstand wurde viermal mit 10 mL Hexan gewaschen und anschließend das LM im FV entfernt. Das gewünschte Produkt wurde nach Trocknung im FV als leicht orangefarbenes, zähflüssiges Öl (1.97 g, 7.40 mmol, 78%) erhalten.

*Methode C:* 61 mg  $\text{NaCp}$  (0.69 mmol, 2.1 eq) wurden in 5 mL THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 90 mg  ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$  (0.33 mmol, 1.0 eq) in 5 mL THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe konnte die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet werden. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt über einen Spritzenfilter filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Es wurden 74 mg (0.28 mmol, 82%) eines braunen Öls erhalten.

**${}^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6 ppm.

**${}^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.96 (t,  ${}^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 9H, H-1), 1.41-1.50 (m, 6H, H-2), 1.52-1.62 (m, 6H, H-3), 1.98-2.08 (m, 6H, H-4), 6.28-6.31 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.33-6.36 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.



**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.4 (s, C-1), 23.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 54.2 Hz, C-4), 24.0 (s, C-2), 24.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.5 Hz, C-3), 79.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 105.0 Hz, C-5), 112.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 14.5 Hz, C<sub>CP</sub>), 112.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 16.7 Hz, C<sub>CP</sub>) ppm.

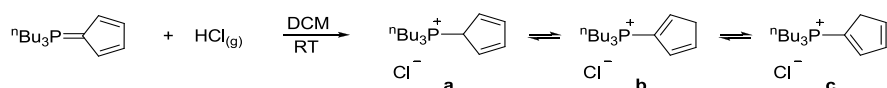
**EI-HRMS**: pos.: m/z (%) = [M] ber. 266.2163; gef. 266.2169.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 267.2236 (100, ber. für [M+H]<sup>+</sup>: 267.2236).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3067 (*w*), 2956 (*m*), 2928 (*m*), 2870 (*m*), 1463 (*m*), 1437 (*m*), 1409 (*w*), 1378 (*w*), 1345 (*w*), 1276 (*w*), 1225 (*m*), 1094 (*m*), 1037 (*s*), 1007 (*m*), 969 (*w*), 889 (*m*), 791 (*m*), 701 (*s*), 612 (*m*), 531 (*w*), 504 (*m*), 469 (*m*), 441 (*w*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>P (266.40 g/mol): ber. C 76.64, H 11.73%; gef. C 76.42, H 11.51%.

#### 4.2.9 Darstellung von [<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]Cl **82**

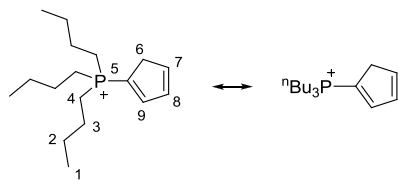


Durch eine Lsg. aus 220 mg <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (0.83 mmol, 1.0 eq) in 15 mL DCM wurde für 15 min *in situ* erzeugtes HCl-Gas geleitet und die Reaktionslösung anschließend über Nacht bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der Rückstand zweimal mit kaltem Pentan (jeweils ca. 15 mL) extrahiert und anschließend im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als farbloser Feststoff, welcher sich bei Luftkontakt langsam braun verfärbt, erhalten.

*Anmerkung:* Eine alternative Synthese durch Alkylierung von <sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> mit <sup>n</sup>BuBr verlief unselektiv.

**Ausbeute:** 246 mg (0.81 mmol, 98%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.1 (4%, **a**), 24.7 (12%, **b**), 25.1 (84%, **c**) ppm.



**Isomer-c:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 9H, H-1), 1.39-1.52 (m, 12H, H-2, H-3), 2.59-2.68 (m, 6H, H-4), 3.63 (s, 2H, H-6), 6.63-6.75 (m, 1H, H-7), 6.94-7.07 (m, 1H, H-9), 7.53-7.69 (m, 1H, H-8) ppm.

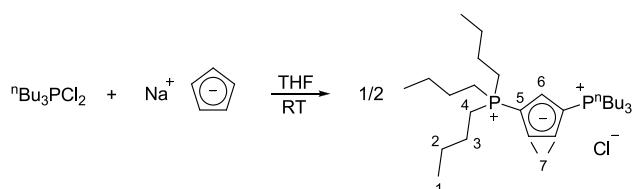
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.4 (s, C-1), 20.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 50.6 Hz, C-4), 23.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.4 Hz, C-3), 23.7 (s, C-2), 45.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, C-6), 121.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 88.4 Hz, C-5), 132.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 18.7 Hz, C-7), 144.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.5 Hz, C-9), 151.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.5 Hz, C-8) ppm.<sup>18</sup>

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 267.2239 (100, ber. für [M-Cl]<sup>+</sup>: 267.2236).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3044 (w), 2956 (s), 2931 (s), 2869 (s), 2804 (w), 1571 (w), 1464 (m), 1414 (m), 1377 (m), 1355 (m), 1311 (w), 1284 (w), 1228 (m), 1209 (w), 1101 (s), 1004 (m), 967 (w), 906 (m), 876 (m), 812 (m), 790 (m), 730 (m), 689 (s), 621 (w), 589 (m), 525 (m), 472 (m), 446 (m) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>ClP (302.86 g/mol): ber. C 67.42, H 10.65%; gef. C 65.37, H 10.59%; gef. C 66.50, H 10.76%.

#### 4.2.10 Darstellung von [<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]Cl **85**



88 mg NaCp (1.0 mmol, 2.0 eq) und 273 mg <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> (1.0 mmol, 2.0 eq) wurden bei RT in 15 mL THF für 1.5 d gerührt, zentrifugiert und die erhaltene rote Lsg. über einen Spritzenfilter filtriert. Das LM wurde im FV entfernt und das rot/braune hochviskose Öl zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Trocknung im FV wurde das Produkt als roter Feststoff erhalten.

*Anmerkung:* Eine Umsetzung zu <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> mit verschiedenen Basen (NaOH in MeOH/H<sub>2</sub>O, 1.0 eq bzw. 2.0 eq NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF) war nicht erfolgreich. Analoge Reaktionen mit Ph<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> und <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> verliefen unselektiv.

**Ausbeute:** 208 mg (0.41 mmol, 82%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 17.8 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 18H, H-1), 1.40-1.53 (m, 24H, H-2, H-3), 2.08-2.22 (m, 12H, H-4), 6.69 (br, 3H, H-6, H-7) ppm.

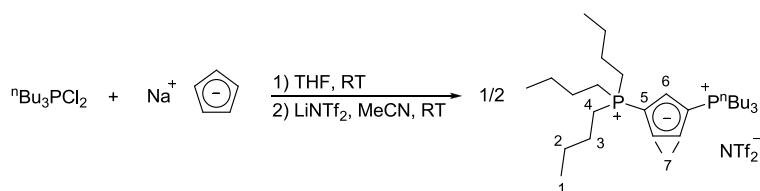
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.7 (s, C-1), 22.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 53.9 Hz, C-4), 24.3 (m, C-2, C-3), 91.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 16.2 Hz, C-5), 116.9 (vt, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.7 Hz, C-7), 121.2 (vt, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.3 Hz, C-6) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 467.3926 (100, ber. für [M-Cl]<sup>+</sup>: 467.3930).

**CHN**: C<sub>29</sub>H<sub>57</sub>ClP<sub>2</sub> (503.16 g/mol): ber. C 69.22, H 11.42%; gef. C 64.05, H 10.81%; gef. C 64.12, H 11.81%.

<sup>18</sup> Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der beiden weiteren Isomere waren zu schwach, um eine Zuordnung zu ermöglichen.

#### 4.2.11 Darstellung von [<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> **86**



44 mg NaCp (0.5 mmol, 2.0 eq) und 137 mg <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> (0.5 mmol, 2.0 eq) wurden bei RT in 10 mL THF für 1.5 d gerührt, zentrifugiert und die erhaltene rote Lsg. über einen Spritzenfilter filtriert. Das LM wurde im FV entfernt und das rot/braune, hochviskose Öl zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Der blass rosafarbene Rückstand (69 mg, 0.14 mmol, 56%) wurde im FV getrocknet und anschließend zusammen mit 40 mg LiNTf<sub>2</sub> (0.14 mmol, 1.0 eq) in 10 mL MeCN gelöst und 12 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der Rückstand in 15 mL DCM aufgenommen, zentrifugiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Das LM wurde im FV entfernt und ein fliederfarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 107 mg (0.14 mmol, 56%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 16.9 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 18H, H-1), 1.39-1.56 (m, 24H, H-2, H-3), 2.00-2.19 (m, 12H, H-4), 6.34-6.45 (m, 2H, H-7), 6.47-6.58 (m, 1H, H-6) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.6 (s, C-1), 22.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 54.0 Hz, C-4), 24.2 (m, C-2, C-3), 93.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 16.2 Hz, C-5), 117.0 (vt, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.0 Hz, C-7), 120.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321.6 Hz; CF<sub>3</sub>), 120.6 (vt, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.3 Hz, C-6) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -78.8 ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 467.3923 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 467.3930).

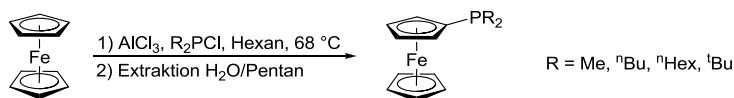
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9180 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3044 (*w*), 2956 (*s*), 2931 (*s*), 2869 (*s*), 2804 (*w*), 1571 (*w*), 1464 (*m*), 1414 (*m*), 1377 (*m*), 1355 (*m*), 1311 (*w*), 1284 (*w*), 1228 (*m*), 1209 (*w*), 1101 (*s*), 1004 (*m*), 967 (*w*), 906 (*m*), 876 (*m*), 812 (*m*), 790 (*m*), 730 (*m*), 689 (*s*), 621 (*w*), 589 (*m*), 525 (*m*), 472 (*m*), 446 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>31</sub>H<sub>57</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (747.86 g/mol): ber. C 49.79, H 7.68, N 1.87%; gef. C 49.72, H 7.86, N 2.02%.

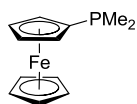
## 4.3 Ferrocenylphosphonium-Verbindungen

### 4.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{FcPR}_2$



Ferrocen (1.0 eq) und  $\text{AlCl}_3$  (1.2 eq) wurden in Hexan suspendiert und anschließend tropfenweise mit dem entsprechenden Dialkylchlorphosphin (1.0 eq) versetzt. Hierbei trat eine Farbänderung nach dunkelblau/grün ein. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt, wonach eine blass orangefarbene Lösung und ein dunkelgrünes Öl erhalten wurde. Die Lösung wurde verworfen und das Öl dreimal mit Toluol und dreimal mit Pentan gewaschen. Das grüne Öl wurde in Pentan aufgenommen und mit entgastem Millipore<sup>®</sup>-Wasser versetzt. Die resultierenden zwei Phasen wurden für 30 min kräftig gerührt. Die orangegefärbte Pentan-Phase wurde in einen separaten Kolben überführt, die wässrige Phase noch zweimal mit Pentan extrahiert und die gesammelten Pentan-Phasen im FV eingengt. Das gewünschte Produkt wurde als orangerotes Öl erhalten.

### 4.3.2 Darstellung von $\text{FcPMe}_2$ **45**



**Ausbeute:** 705 mg (2.87 mmol, 48%)

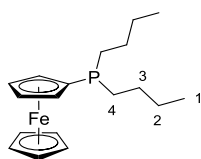
**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -57.0$  ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.11$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 3.4$  Hz, 6H,  $\text{PMe}$ ), 4.02 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.07 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_\beta$ ), 4.12 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.6$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz,  $\text{PMe}$ ), 66.0 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 70.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ), 70.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.2$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ), 82.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 13.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ) ppm.

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[27]</sup>

### 4.3.3 Darstellung von $\text{FcP}^n\text{Bu}_2$ **41**



**Ausbeute:** 1.63 g (4.93 mmol, 88%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -36.2 ppm.

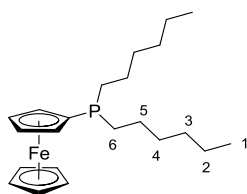
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 6H, H-1), 1.32-1.42 (m, 4H, H-2), 1.461.57 (m, 4H, H-3), 1.59-1.65 (m, 4H, H-4), 4.08 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.10 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>α</sub>), 4.17 (t,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>β</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 14.1 (s, C-1), 24.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 11.5 Hz, C-4), 28.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 2.4 Hz, C-3), 28.5 (s, C-2), 69.2 (s, C<sub>Cp</sub>), 70.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.3 Hz, C<sub>β</sub>), 71.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.1 Hz, C<sub>α</sub>), 80.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 15.3 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>) ppm.

**EI-HRMS**: pos.: m/z (%) = [M] ber. 330.1200; gef. 330.1202.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3094 (*ν*), 2954 (*m*), 2926 (*s*), 2870 (*m*), 2856 (*m*), 1463 (*m*), 1412 (*m*), 1377 (*m*), 1261 (*ν*), 1193 (*ν*), 1159 (*m*), 1106 (*m*), 1091 (*m*), 1024 (*m*), 1001 (*m*), 967 (*m*), 887 (*m*), 816 (*s*), 718 (*m*), 641 (*ν*), 626 (*ν*), 485 (*s*), 454 (*m*), 436 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4 Darstellung von FcP<sup>n</sup>Hex<sub>2</sub> **46**



**Ausbeute**: 1.31 g (3.38 mmol, 67%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -35.5 ppm.

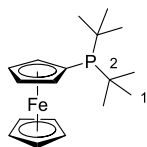
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 6H, H-1), 1.19-1.31 (m, 8H, H-2, H-3), 1.34-1.45 (m, 4H, H-5), 1.48-1.62 (m, 4H, H-4), 1.63-1.72 (m, 4H, H-6), 4.10 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.10-4.11 (m, 2H, H<sub>β</sub>), 4.19-4.21 (m, 2H, H<sub>α</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 14.3 (s, C-1), 23.0 (s, C-2/C-3), 26.9 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 15.1 Hz, C-4), 29.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 11.9 Hz, C-6), 31.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.2 Hz, C-5), 32.0 (s, C-2/C-3), 69.2 (s, C<sub>Cp</sub>), 70.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.1 Hz, C<sub>β</sub>), 71.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.1 Hz, C<sub>α</sub>), 80.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 15.5 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>) ppm.

**EI-HRMS**: pos.: m/z (%) = [M] ber. 330.1200; gef. 330.1202.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3096 (*ν*), 2954 (*m*), 2921 (*s*), 2853 (*s*), 1457 (*m*), 1412 (*ν*), 1378 (*ν*), 1192 (*ν*), 1159 (*m*), 1106 (*m*), 1052 (*m*), 1025 (*m*), 1001 (*m*), 975 (*m*), 889 (*ν*), 816 (*s*), 718 (*m*), 486 (*s*), 445 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.5 Darstellung von $\text{FcP}^t\text{Bu}_2$ **47**



**Ausbeute:** 165 mg (0.50 mmol, 13%)

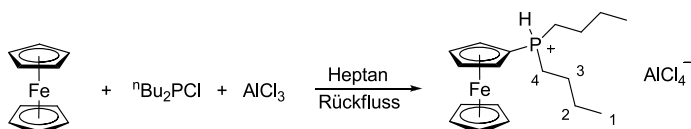
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38.2$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.9$  Hz, 18H, H-1), 4.15 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.16 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.19 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 30.0$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz, C-1), 34.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 24.8$  Hz, C-2), 67.9 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 68.2 (br,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 69.3 (br,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.<sup>19</sup>

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[28c]</sup>

#### 4.3.6 Darstellung von $[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{AlCl}_4$ **42**



100 mg Ferrocen (0.54 mmol, 1.0 eq) und 79 mg  $\text{AlCl}_3$  (0.59 mmol, 1.1 eq) wurden in 15 ml Heptan suspendiert. 117 mg  $^n\text{Bu}_2\text{PCl}$  (0.65 mmol, 1.2 eq) wurden hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein dunkelgrünes Öl bildete. Das Öl wurde mehrmals mit Pentan gewaschen, um nicht abreagierte Edukte abzutrennen. Das gewünschte Produkt wurde nach Trocknen im FV als orangefarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 251 mg (0.50 mmol, 93%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.1$  (dm,  $^1J_{\text{PH}} = 489.4$  Hz) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.87$ -1.10 (m, 6H, H-1), 1.41-1.64 (m, 4H, H-2), 1.65-1.87 (m, 4H, H-3), 2.28-2.56 (m, 4H, H-4), 4.44 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.46 (s, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ), 4.83 (s, 2H,  $\text{H}_\beta$ ), 6.90 (dm,  $^1J_{\text{PH}} = 487.0$  Hz, 1H, PH) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.6$  (s, C-1), 20.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 48.0$  Hz, C-4), 24.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 15.5$  Hz, C-2), 25.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz, C-3), 52.8 ( $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 71.4 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.3$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ), 75.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ) ppm.<sup>20</sup>

**$^{27}\text{Al}$ -NMR** (104.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 103.8$  ppm.

<sup>19</sup> Das Signal des  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ -Atoms wird vom LM-Signal überlagert.

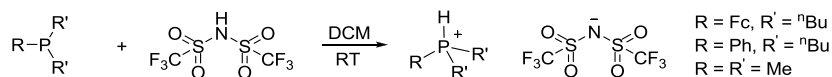
<sup>20</sup> Das Signal des  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ -Atoms wird vom LM-Signal überlagert.

**APCI -HRMS** (DCM): pos.:  $m/z$  (%) = 331.1271 (100, ber. für  $[M-NTf_2]^+$ : 331.1272).

**APCI -HRMS** (DCM) neg.:  $m/z$  (%) = 168.8546 (15, ber. für  $[AlCl_4]^-$ : 168,8545).

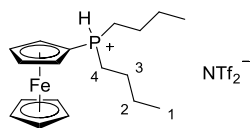
**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3105 (*w*), 2961 (*m*), 2932 (*m*), 2873 (*m*), 1464 (*m*), 1414 (*m*), 1383 (*m*), 1347 (*m*), 1310 (*w*), 1187 (*m*), 1095 (*m*), 1036 (*m*), 1002 (*m*), 963 (*m*), 907 (*m*), 834 (*m*), 717 (*m*), 562 (*m*), 477 (*vs*)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.7 Allgemeine Synthesevorschrift zur Protonierung von Phosphinen



Zu einer Lösung des jeweiligen Phosphins (1.1 eq) in DCM wurde HNTf<sub>2</sub> (1.0 eq) gegeben und die erhaltene Lösung für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im FV zur Trockne eingengt und das Rohprodukt mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde das gewünschte Produkt als viskoses Öl erhalten.

#### 4.3.8 Darstellung von $[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{NTf}_2$ **43**



**Ausbeute:** 310 mg (0.51 mmol, 85%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10.6 (dm,  $^1J_{\text{PH}}$  = 496.1 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.98 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 6H, H-1), 1.46-1.58 (m, 4H, H-2), 1.59-1.73 (m, 4H, H-3), 2.28-2.42 (m, 4H, H-4), 4.41 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.63 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 2H, H<sub>α</sub>), 4.79 (q,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>β</sub>), 6.90 (dq,  $^1J_{\text{PH}}$  = 496.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 5.3 Hz, 1H, PH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 13.4 (s, C-1), 20.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 49.4 Hz, C-4), 24.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 15.6 Hz, C-2), 25.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.4 Hz, C-3), 52.9 (C<sub>Cp,ipso</sub>), 71.1 (s, C<sub>Cp</sub>), 72.6 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.2 Hz, C<sub>α</sub>), 74.9 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.6 Hz, C<sub>β</sub>) ppm.<sup>21</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -79.6 ppm.

**APCI -HRMS** (DCM): pos.:  $m/z$  (%) = 331.1271 (100, ber. für  $[M-NTf_2]^+$ : 331.1272).

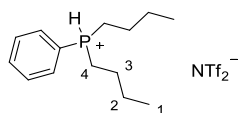
**APCI -HRMS** (DCM) neg.:  $m/z$  (%) = 279.9178 (100, ber. für  $[NTf_2]^-$ : 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3108 (*w*), 2964 (*m*), 2936 (*m*), 2876 (*m*), 1466 (*m*), 1440 (*m*), 1416 (*s*), 1329 (*s*), 1225 (*m*), 1178 (*vs*), 1132 (*s*), 1051 (*s*), 935 (*m*), 875 (*m*), 829 (*m*), 788 (*m*), 762 (*m*), 738 (*m*), 653 (*m*), 599 (*s*), 569 (*s*), 508 (*s*), 462 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>21</sup> Das Signal des C<sub>Cp,ipso</sub>-Atoms wird vom LM-Signal überlagert und die CF<sub>3</sub>-Resonanz wurde unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

**CHN:** C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (611.38 g/mol): ber. C 39.29, H 4.62, N 2.29%; gef. C 39.48, H 4.28, N 2.61%.

#### 4.3.9 Darstellung von [PhP(H)<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>]NTf<sub>2</sub> **44**



**Ausbeute:** 1.49 g (2.96 mmol, 95%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 14.2 (dm,  $^1J_{\text{PH}}$  = 490.2 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 6H, H-1), 1.37-1.64 (m, 8H, H-2, H-3), 2.43-2.57 (m, 4H, H-4), 6.90 (dq,  $^1J_{\text{PH}}$  = 489.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 1H, PH), 7.64-7.68 (m, 2H, H<sub>o-Ph</sub>), 7.76-7.86 (m, 3H, H<sub>m-Ph</sub>, H<sub>p-Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 13.0 (s, C-1), 19.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 46.6 Hz, C-4), 23.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 15.7 Hz, C-2), 24.6 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.7 Hz, C-3), 114.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 82.5 Hz, C<sub>Ph,ipso</sub>), 119.8 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.4 Hz, CF<sub>3</sub>), 130.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 12.7 Hz, C<sub>o-Ph</sub>), 132.8 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.2 Hz, C<sub>m-Ph</sub>), 135.2 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.3 Hz, C<sub>p-Ph</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -78.9 ppm.

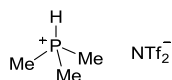
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 223.1608 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 223.1610).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9179 (61, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 2965 (*m*), 2937 (*m*), 2877 (*v*), 1467 (*v*), 1442 (*m*), 1346 (*s*), 1328 (*s*), 1225 (*m*), 1178 (*s*), 1131 (*s*), 1051 (*s*), 999 (*m*), 965 (*v*), 937 (*m*), 876 (*v*), 788 (*m*), 739 (*m*), 722 (*m*), 691 (*m*), 653 (*m*), 612 (*s*), 599 (*s*), 569 (*s*), 480 (*m*), 452 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (503.46 g/mol): ber. C 38.17, H 4.80, N 2.78%; gef. C 38.28, H 4.66, N 2.77%.

#### 4.3.10 Darstellung von [Me<sub>3</sub>PH]NTf<sub>2</sub> **95**



**Ausbeute:** 1.04 g (2.92 mmol, 95%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.01 (dm,  $^1J_{\text{PH}}$  = 501.6 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.84 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 12.1 Hz, 9H, PMe), 6.12 (d,  $^1J_{\text{PH}}$  = 501.6 Hz, 1H, PH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 55.3 Hz, PMe), 119.7 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 319.3 Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.



**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79.6$  ppm.

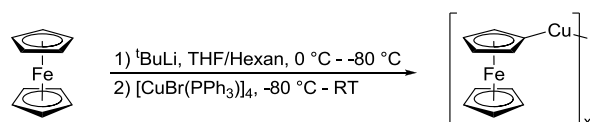
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 77.0514 (100, ber. für  $[\text{M}-\text{NTf}_2]^+$ : 77.0515).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9179 (89, ber. für  $[\text{NTf}_2]^-$ : 279.9178).

**CHN**:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_6\text{NO}_4\text{PS}_2$  (357.23 g/mol): ber. C 16.81, H 2.82, N 3.92, S 17.95%; gef. C 17.05, H 2.71, N 3.89, S 18.39%.

## 4.4 Dichlorferrocenylphosphin

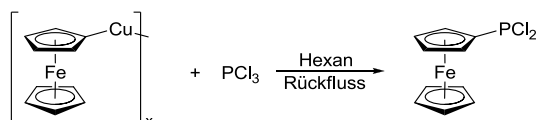
### 4.4.1 Darstellung von $[\text{FcCu}]_x$ <sup>[186a]</sup> **51**



1.0 g  $\text{FcH}$  (5.38 mmol, 1.0 eq) wurden in 7 mL THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam mit 3.3 mL  $t\text{-BuLi}$  (1.82M in Hexan, 5.92 mmol, 1.1 eq) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurden 8 mL Hexan zugegeben und die Reaktionsmischung sofort auf -80 °C gekühlt, wobei sich ein orangefarbener Niederschlag von  $\text{FcLi}$  bildete. Die Suspension wurde mit 30 mL Toluol verdünnt und portionsweise mit 2.18 g  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$  (1.35 mmol, 0.3 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT gebracht, 1 h gerührt und anschließend filtriert. Der orangefarbene Rückstand wurde zweimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  und viermal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im HV ( $8 \cdot 10^{-6}$  mbar) getrocknet. Es wurden 1.01 g (4.08 mmol, 76 %) eines blass orangefarbenen Feststoffs erhalten.

*Anmerkung:* Der Feststoff ist mit  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)]_4$  verunreinigt. Eine Aufreinigung durch Heißextraktion mit Toluol führte zur Zersetzung des Produktes.

### 4.4.2 Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ **49**



127 mg  $[\text{FcCu}]_x$  (0.51 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Hexan suspendiert, mit 210 mg  $\text{PCl}_3$  (1.53 mmol, 3.0 eq) versetzt und für 16 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt, wobei ein orangefarbener Feststoff erhalten wurde.

**Ausbeute:** 78 mg (0.27 mmol, 53%)

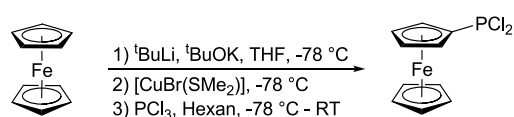
**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 163.7 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.89 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 3.99-4.01 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.27 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 70.0 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.2 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 22.5 Hz, C<sub>Cp</sub>), 73.2 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.5 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm.<sup>22</sup>

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[142]</sup>

#### 4.4.3 1. Versuch der Darstellung von FcPCl<sub>2</sub> 49

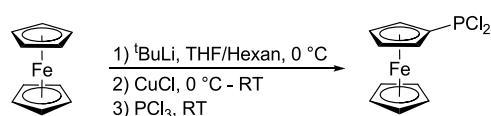


500 mg FcH (2.69 mmol, 1.0 eq) und 30 mg KO<sup>t</sup>Bu (0.27 mmol, 0.1 eq) wurden in 30 mL THF gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit 2.9 mL <sup>t</sup>BuLi (1.88M in Hexan, 5.38 mmol, 2.0 eq) versetzt. Nach 1 h wurden 1.16 g [CuBr(SMe<sub>2</sub>)] (5.65 mmol, 2.1 eq) als Feststoff zugegeben und für 1.5 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 1.11 g PCl<sub>3</sub> (8.07 mmol, 3.0 eq) in 20 mL Hexan zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt. Es wurde für 2 d gerührt und die orangefarbene Lösung mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie analysiert. Neben 3 neuen Signalen konnte hauptsächlich PCl<sub>3</sub> nachgewiesen werden, weshalb die Reaktionsmischung für 1 d auf 60 °C erhitzt wurde. Eine erneute Reaktionskontrolle ergab einen fast vollständigen Umsatz an PCl<sub>3</sub> und 4 weitere Produkte.

*Anmerkung:* Der Versuch den *in situ* gebildeten Ferrocenylkupfer-Komplex aufzuarbeiten resultierte im Zerfall des Produktes.

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, THF/Hexan): δ = -5.8 (1%), -1.1 (1%), 137.0 (38%), 176.7 (52%), 218.1 (8%, PCl<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.4.4 2. Versuch der Darstellung von FcPCl<sub>2</sub> 49



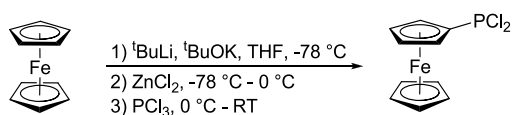
2.0 g FcH (10.75 mmol, 1.0 eq) wurden in 60 mL THF/Hexan (1:1) gelöst und bei 0 °C mit 5.9 mL <sup>t</sup>BuLi (1.82M in Hexan, 10.75 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 30 min wurden 1.6 g CuCl

<sup>22</sup> Das Signal des quartären *ipso*-Kohlenstoffatoms wird unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

(16.13 mmol, 1.5 eq) zugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelbraun und die Bildung eines schwarzen Niederschlages zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt, für 30 min gerührt und mit 1.48 g  $\text{PCl}_3$  (10.75 mmol, 1.0 eq) versetzt. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eine unselektive Reaktion nachgewiesen.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF/Hexan):  $\delta$  = -4.7 (1%), 37.4 (1%), 120.7 (br, 11%), 128.7 (br, 5%), 140.8 (br, 18%), 178.2 (21%), 219.8 (43%,  $\text{PCl}_3$ ) ppm.

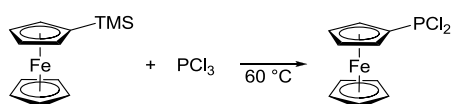
#### 4.4.5 3. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ 49



420 mg  $\text{FcH}$  (2.26 mmol, 1.0 eq) und 32 mg  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (0.29 mmol, 0.1 eq) wurden in 30 mL THF gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit 2.4 mL  $^t\text{BuLi}$  (1.88M in Hexan, 4.52 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die erhaltene rote Lösung wurde für 45 min gerührt und anschließend mit 339 mg  $\text{ZnCl}_2$  (2.49 mmol, 1.1 eq) in 7 mL THF versetzt, wobei eine sofortige Farbänderung nach gelb/braun auftrat. Nach 30 min wurden 311 mg  $\text{PCl}_3$  (2.26 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben, wobei eine erneute Farbänderung nach grün auftrat. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die erhaltene gelbe Reaktionslösung ergab mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein Produktgemisch (6  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale). Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden.

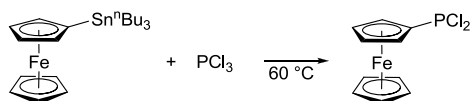
*Anmerkung:* Eine analoge Reaktion von *in situ* generiertem  $\text{FcZnCl}$  mit  $\text{PCl}_3$  in Hexan ergab bei RT nur Spuren des Produktes. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 65 °C ergab ein Produktgemisch.

#### 4.4.6 4. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ 49



577 mg  $\text{FcTMS}$  (2.23 mmol, 1.0 eq) wurden mit 323 mg  $\text{PCl}_3$  (2.35 mmol, 1.1 eq) versetzt und für 2 d bei 60 °C gerührt. Mittels NMR-Spektroskopie konnte weder die Bildung des Produktes, noch  $\text{TMSCl}$  nachgewiesen werden. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, mit einer Spatelspitze  $\text{KF}$  versetzt und erneut auf 60 °C erhitzt. Es wurden orangefarbene Kristalle an der Kolbenwand erhalten, welche sich als  $\text{FcH}$  herausstellten.

#### 4.4.7 5. Versuch der Darstellung von $\text{FcPCl}_2$ **49**

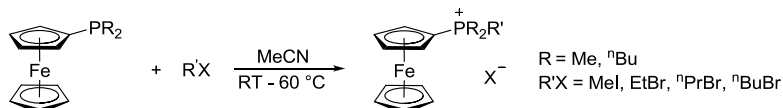


920 mg  $\text{PCl}_3$  (6.7 mmol, 1.0 eq) wurden tropfenweise mit 3.18 g  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_3$  (6.7 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 6 d bei 60 °C gerührt. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte ein vollständiger Umsatz an  $\text{PCl}_3$  nachgewiesen werden, das gewünschte Produkt wurde allerdings nicht gebildet.

*Anmerkung:* Bei einer Reaktion in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol konnte kein Umsatz beobachtet werden, wohingegen in THF ein langsamer Umsatz zu einem nicht identifizierten Produkt stattfand.

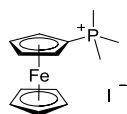
$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 72.2 (6%), 107.0 (7%), 114.1 (70%), 196.2 (17%) ppm.

#### 4.4.8 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{X}$



1.0 eq des entsprechenden Dialkylferrocenylphosphins wurden in ca. 20 mL Acetonitril gelöst und mit dem entsprechenden Alkylhalogenid (1.2 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde im Falle von MeI und EtBr bei RT und für höher siedende Alkylhalogenide bei 60 °C für einen Tag gerührt. Die erhaltene klare Reaktionslösung wurde auf RT gebracht, das LM im FV entfernt und der erhaltene Rückstand zweimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan extrahiert. Der erhaltene orangefarbene Rückstand wurde für einen Tag bei RT im FV ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) getrocknet.

#### 4.4.9 Darstellung von $[\text{FcPMe}_3]\text{I}$ **56**



**Ausbeute:** 113 mg (0.27 mmol, 85%)

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 25.0 ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 2.07 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 14.4$  Hz, 9H,  $\text{PMe}$ ), 4.42 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.67 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.75 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 11.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 58.7$  Hz,  $\text{PMe}$ ), 62.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 100.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 71.0 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 72.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 74.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

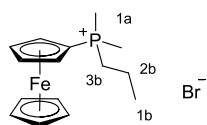
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 261.0486 (100, ber. für  $[\text{M-I}]^+$ : 261.0490).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3054$  (*m*), 2959 (*m*), 2895 (*m*), 2880 (*m*), 1409 (*m*), 1364 (*v*), 1304 (*m*), 1295 (*m*), 1188 (*s*), 1106 (*m*), 1073 (*v*), 1040 (*s*), 999 (*m*), 966 (*vs*), 953 (*vs*), 889 (*m*), 867 (*m*), 841 (*vs*), 807 (*s*), 784 (*m*), 770 (*s*), 688 (*m*), 613 (*m*), 506 (*s*), 484 (*vs*), 442 (*vs*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{FeIP}$  (383.09 g/mol): ber. C 40.24, H 4.68%; gef. C 43.86, H 4.97%; gef. C 44.46, H 5.10%.

$T_{\text{m}}$ : 276.9 °C ( $T_{\text{d}} = 299.7$  °C)

#### 4.4.10 Darstellung von $[\text{FcPMe}_2^{\text{nPr}}\text{Br}]$ **57**



**Ausbeute**: 232 mg (0.63 mmol, 82%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.2$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$  (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 1.1$  Hz, 3H, H-1b), 1.42-1.58 (m, 2H, H-2b), 2.35 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz, 6H, H-1a), 2.45-2.55 (m, 2H, H-3b), 4.33 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.64-4.70 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.9$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 57.6$  Hz, C-1a), 15.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16.9$  Hz, C-2b), 15.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.2$  Hz, C-1b), 27.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 52.5$  Hz, C-3b), 61.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 96.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.2 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

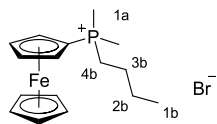
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 289.0798 (100, ber. für  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ : 289.0803).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3048$  (*m*), 2958 (*m*), 2874 (*m*), 1456 (*m*), 1411 (*m*), 1391 (*m*), 1367 (*m*), 1350 (*v*), 1311 (*m*), 1299 (*m*), 1244 (*v*), 1216 (*v*), 1187 (*s*), 1105 (*m*), 1083 (*m*), 1055 (*s*), 1037 (*s*), 1002 (*m*), 964 (*m*), 941 (*vs*), 884 (*s*), 782 (*s*), 723 (*m*), 656 (*m*), 617 (*m*), 484 (*vs*), 459 (*s*), 439 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrFeP}$  (369.06 g/mol): ber. C 48.82, H 6.01%; gef. C 49.19, H 5.91%.

$T_{\text{m}}$ : 125.6 °C ( $T_{\text{d}} = 200.4$  °C)

#### 4.4.11 Darstellung von $[\text{FcPMe}_2^{\text{nBu}}\text{Br}]$ **58**



**Ausbeute**: 218 mg (0.57 mmol, 84%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.5$  ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3H, H-1b), 1.33-1.45 (m, 4H, H-2b, H-3b), 2.35 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz, 6H, H-1a), 2.47-2.57 (m, 2H, H-4b), 4.33 (s, 5H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 4.65 (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 4.66 (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 57.6$  Hz, C-1a), 13.5 (s, C-1b), 23.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16.3$  Hz, C-2b), 24.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz, C-3b), 25.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 52.8$  Hz, C-4b), 61.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 96.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.2 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

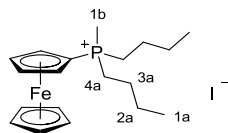
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 303.0955 (100, ber. für  $[\text{M-Br}]^+$ : 303.0960).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3098 (*w*), 3053 (*m*), 2955 (*m*), 2931 (*m*), 2863 (*m*), 1464 (*w*), 1412 (*m*), 1390 (*m*), 1367 (*w*), 1314 (*m*), 1301 (*m*), 1231 (*w*), 1188 (*s*), 1106 (*m*), 1073 (*m*), 1035 (*m*), 1001 (*m*), 967 (*s*), 950 (*s*), 890 (*vs*), 877 (*m*), 846 (*m*), 823 (*s*), 777 (*vs*), 762 (*m*), 723 (*m*), 695 (*m*), 618 (*w*), 510 (*m*), 483 (*vs*), 443 (*s*), 427 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BrFeP}$  (383.09 g/mol): ber. C 50.16, H 6.31%; gef. C 52.17, H 6.26%; gef. C 52.46, H 6.37%.

**$T_m$** : 155.0 °C ( **$T_d$**  = 217.2 °C)

#### 4.4.12 Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{I}$ **59**



**Ausbeute**: 199 mg (0.58 mmol, 89%)

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.4 ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.96 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, H-1a), 1.47-1.62 (m, 8H, H-2a, H-3a), 2.41 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 13.3$  Hz, 3H, H-1b), 2.47-2.74 (m, 4H, H-4a), 4.39 (s, 5H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 4.70 (quint,  $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 4.72 (quint,  $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.

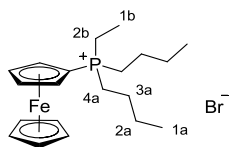
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 56.4$  Hz, C-1b), 13.6 (s, C-1a), 23.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 42.4$  Hz, C-4a), 23.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz, C-2a/C-3a), 24.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz, C-2a/C-3a), 60.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 95.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.3 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 345.1423 (100, ber. für  $[\text{M-I}]^+$ : 345.1429).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3052 (*m*), 2955 (*s*), 2929 (*s*), 2869 (*s*), 1461 (*m*), 1410 (*m*), 1391 (*m*), 1368 (*m*), 1308 (*m*), 1226 (*m*), 1185 (*vs*), 1105 (*m*), 1036 (*s*), 1002 (*m*), 969 (*m*), 931 (*s*), 883 (*s*), 823 (*vs*), 720 (*m*), 616 (*w*), 486 (*vs*), 465 (*vs*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{FeIP}$  (472.17 g/mol): ber. C 48.33, H 6.40%; gef. C 49.73, H 6.40%.

#### 4.4.13 Darstellung von [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Et]Br **60**



**Ausbeute:** 155 mg (0.35 mmol, 93%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 35.4 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6H, H-1a), 1.27-1.40 (m, 3H, H-1b), 1.49-1.56 (m, 8H, H-2a, H-3a), 2.47-2.61 (m, 4H, H-4a), 2.64-2.77 (m, 2H, H-2b), 4.33 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>'), 4.66 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.66 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.2 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.3 Hz, C-1b), 13.6 (s, C-1a), 16.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 52.0 Hz, C-2b), 22.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 50.5 Hz, C-4a), 23.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 15.6 Hz, C-3a), 24.3 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 4.6 Hz, C-2a), 59.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 92.4 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 70.4 (s, C<sub>Cp</sub>'), 72.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 11.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 73.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 9.7 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm.

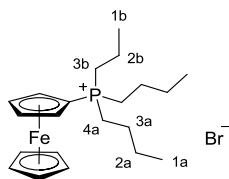
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 359.1586 (100, ber. für [M-Br]<sup>+</sup>: 359.1586).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (*m*), 2954 (*s*), 2928 (*s*), 2870 (*s*), 2800 (*m*), 1458 (*m*), 1410 (*m*), 1394 (*w*), 1378 (*m*), 1369 (*w*), 1227 (*m*), 1186 (*s*), 1104 (*m*), 1068 (*s*), 1039 (*m*), 1002 (*m*), 909 (*m*), 893 (*m*), 839 (*s*), 827 (*s*), 810 (*s*), 773 (*m*), 740 (*m*), 727 (*m*), 706 (*m*), 490 (*vs*), 478 (*vs*), 446 (*m*), 422 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>BrFeP (439.19 g/mol) ber. C 54.69, H 7.34%; gef. C 55.13, H 7.33%; gef. C 55.68, H 7.56%.

***T*<sub>m</sub>:** 119.4 °C

#### 4.4.14 Darstellung von [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub><sup>n</sup>Pr]Br **61**



**Ausbeute:** 203 mg (0.45 mmol, 87%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.7 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 6H, H-1a), 1.17 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz,  $^4J_{\text{HP}}$  = 1.5 Hz, 3H, H-1b), 1.51-1.63 (m, 8H, H-2a, H-3a), 1.65-1.76 (m, 2H, H-2b), 2.60-2.72 (m, 6H, H-4a, H-3b), 4.37 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>'), 4.71 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.71 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.6 (s, C-1a), 15.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 16.6 Hz, C-1b), 16.2 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.3 Hz, C-2b), 21.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 50.4 Hz, C-4a), 23.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 15.7 Hz, C-3a), 24.0 (d,

$^1J_{\text{CP}} = 50.7 \text{ Hz}$ , C-3b), 24.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.8 \text{ Hz}$ , C-2a), 60.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 91.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.3 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 9.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

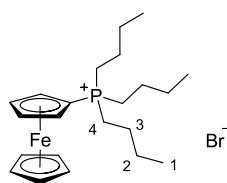
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 373.1735 (100, ber. für  $[\text{M-Br}]^+$ : 373.1742).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3055$  (*m*), 2956 (*s*), 2929 (*s*), 2868 (*s*), 2797 (*m*), 1460 (*m*), 1411 (*m*), 1393 (*w*), 1372 (*m*), 1351 (*w*), 1311 (*w*), 1234 (*m*), 1184 (*s*), 1106 (*s*), 1088 (*m*), 1067 (*m*), 1045 (*m*), 1001 (*m*), 971 (*w*), 896 (*m*), 846 (*m*), 819 (*vs*), 733 (*s*), 619 (*w*), 520 (*w*), 483 (*vs*), 464 (*vs*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrFeP}$  (453.22 g/mol): ber. C 55.65, H 7.56%; gef. C 58.85, H 7.50%; gef. C 58.78, H 7.79%.

$T_{\text{m}}$ : 106.7 °C ( $T_{\text{d}} = 313.6$  °C)

#### 4.4.15 Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{Br}$ **62**



**Ausbeute**: 193 mg (0.41 mmol, 76%)

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.6$  ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 9H, H-1), 1.48-1.61 (m, 12H, H-2, H-3), 2.58-2.68 (m, 6H, H-4), 4.31 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.66 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.67 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.7$  (s, C-1), 22.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50.5 \text{ Hz}$ , C-4), 24.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.7 \text{ Hz}$ , C-3), 24.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.7 \text{ Hz}$ , C-2), 60.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 91.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.4 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 72.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 387.1892 (100, ber. für  $[\text{M-Br}]^+$ : 387.1899).

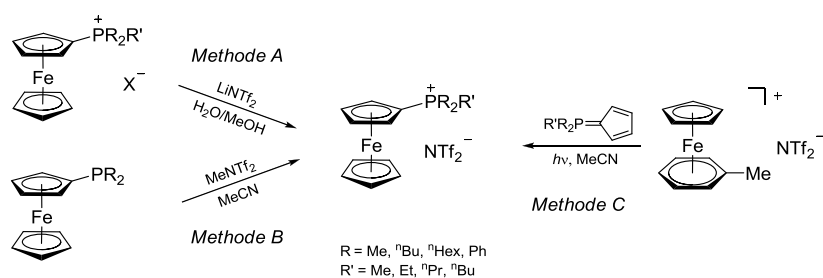
**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3053$  (*w*), 2955 (*s*), 2929 (*s*), 2868 (*s*), 2797 (*m*), 1460 (*m*), 1411 (*m*), 1393 (*m*), 1377 (*m*), 1351 (*m*), 1311 (*m*), 1227 (*m*), 1184 (*w*), 1106 (*m*), 1094 (*m*), 1066 (*m*), 1044 (*m*), 1001 (*m*), 971 (*m*), 897 (*m*), 845 (*s*), 818 (*vs*), 783 (*s*), 618 (*w*), 482 (*s*), 466 (*vs*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{BrFeP}$  (467.24 g/mol): ber. C 56.55, H 7.77%; gef. C 56.58, H 7.33%; gef. C 56.92, H 7.57%.

$T_{\text{m}}$ : 129.3 °C ( $T_{\text{d}} = 339.6$  °C)



#### 4.4.16 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{NTf}_2$

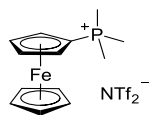


**Methode A:** 1.0 eq des entsprechenden  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{X}$  wurden zusammen mit  $\text{LiNTf}_2$  (1.1 eq) in einem 1:1-Gemisch aus 15 mL  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  suspendiert. Die hellgelbe Suspension wurde 1 d bei 40 °C gerührt, auf RT abgekühlt und viermal mit je 10 mL DCM extrahiert. Das LM wurde zur Hälfte eingengt und dreimal mit je 20 mL entgastem Millipore®-Wasser ( $\sigma = 0.054 \mu\text{S}$ ) extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der Rückstand zweimal mit 20 mL Pentan gewaschen, die Pentanphase verworfen und der Rückstand anschließend ca. 3 h im HV ( $5.2 \cdot 10^{-5} - 6.8 \cdot 10^{-6}$  mbar) bei RT getrocknet. Die gewünschten  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{NTf}_2$  konnten als orangefarbene Öle, im Falle des  $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$  als orangefarbener Feststoff, in Ausbeuten zwischen 70% und 95% erhalten werden.

**Methode B:** Das entsprechende Ferrocenylphosphin (1.0 eq) wurde in ca. 20 mL MeCN gelöst und mit  $\text{MeNTf}_2$  (1.1 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei RT (60 °C für  $\text{FcPPh}_2$ ) gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und das Rohprodukt zweimal mit 20 mL Pentan gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde im FV bei 40 °C für 1 d getrocknet.

**Methode C:** Das entsprechende Cyclopentadienyliden-Phosphoran (1.0 eq) und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]\text{NTf}_2$  (1.0 eq) wurden in ca. 20 mL MeCN gelöst und für 12 h bei RT mit sichtbarem Licht (Osram Ultra Vitalux 300W) bestrahlt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt und das Rohprodukt zweimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und zweimal mit Pentan gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde für einen Tag im FV getrocknet.

#### 4.4.17 Darstellung von $[\text{FcPMe}_3]\text{NTf}_2$ **63**



**Methode A: Ausbeute:** 114 mg (0.20 mmol, 70%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 25.0$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.00$  (d,  $^1J_{\text{HP}} = 14.4$  Hz, 9H, H-1a), 4.41 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.63 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.75 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 11.3 (d,  $^1J_{CP}$  = 58.7 Hz, C-1a), 62.1 (C<sub>Cp,ipso</sub>), 71.1 (s, C<sub>Cp</sub>), 72.0 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 13.8 Hz, C<sub>Cp</sub>), 74.7 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 10.7 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm.<sup>23</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -79.5 ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 261.0487 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 261.0490).

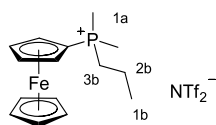
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9177 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3111 (*w*,  $\nu(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 3004 (*w*,  $\nu_s(\text{CH}_3)$ ), 2925 (*w*,  $\nu_a(\text{CH}_3)$ ), 1421 (*m*,  $\nu_a(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1346 (*s*,  $\nu_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1330 (*s*,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1304 (*m*), 1225 (*m*,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1175 (*w*,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1132 (*w*,  $\nu_s^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1108 (*m*,  $\delta_{\text{ip}}(\text{Cp})$ ), 1050 (*w*,  $\nu_a(\text{SNS})$ ), 1004 (*m*,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 958 (*s*), 889 (*m*,  $\rho(\text{CH}_3)$ ), 870 (*m*), 831 (*m*), 787 (*m*,  $\nu(\text{CS})$ ), 763 (*m*,  $\nu_s(\text{SNS})$ ), 739 (*m*,  $\delta_s(\text{CF}_3)$ ), 685 (*m*), 653 (*m*,  $\delta(\text{SNS})$ ), 612 (*s*,  $\delta_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 599 (*s*,  $\delta_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 568 (*w*,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 506 (*w*,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 484 (*s*,  $\nu_a(\text{Fe-Cp})$ ), 436 (*s*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (541.25 g/mol): ber. C 33.29, H 3.35, N 2.59, S 11.85%; gef. C 33.63, H 3.15, N 3.58, S 13.27%; gef. C 34.21, H 3.19, N 3.92, S 12.84%.

**T<sub>g</sub>**: -30.6 °C (**T<sub>d</sub>** = 353.4 °C)

#### 4.4.18 Darstellung von [FcPMe<sub>2</sub><sup>n</sup>Pr]NTf<sub>2</sub> **64**



**Methode A: Ausbeute:** 347 mg (0.61 mmol, 97%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.9 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.04 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{\text{HP}}$  = 1.3 Hz, 3H, H-1b), 1.46-1.58 (m, 2H, H-2b), 2.09 (d,  $^1J_{\text{HP}}$  = 13.7 Hz, 6H, H-1a), 2.15-2.23 (m, 2H, H-3b), 4.37 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.57 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.73 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.5 (d,  $^1J_{CP}$  = 58.2 Hz, C-1a), 14.9 (d,  $^2J_{CP}$  = 17.0 Hz, C-2b), 15.7 (d,  $^3J_{CP}$  = 4.1 Hz, C-1b), 27.4 (d,  $^1J_{CP}$  = 52.6 Hz, C-3b), 60.3 (d,  $^1J_{CP}$  = 98.4 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 70.3 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.0 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 13.2 Hz, C<sub>Cp</sub>), 74.0 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 10.5 Hz, C<sub>Cp</sub>), 120 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.4 Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -78.8 ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 289.0799 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 289.0803).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9177 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

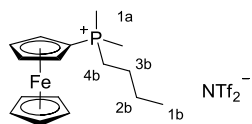
<sup>23</sup> Das C<sub>Cp,ipso</sub>-Signal wurde unter Standardbedingungen nicht beobachtet. Die chemische Verschiebung wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie (HMBC) ermittelt.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3109$  ( $\nu$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 2972 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2928 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2881 ( $\nu$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 1463 ( $\nu$ ,  $\delta_a(\text{CH}_2)$ ), 1416 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1346 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1330 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1225 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1176 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1133 ( $\nu_s$ ,  $\nu_s^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1108 ( $m$ ,  $\delta_{\text{ip}}(\text{Cp})$ ), 1050 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a(\text{SNS})$ ), 1004 ( $m$ ,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 956 ( $s$ ), 936 ( $m$ ), 886 ( $m$ ,  $\rho(\text{CH}_3)$ ), 830 ( $m$ ), 787 ( $m$ ,  $\nu(\text{CS})$ ), 762 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{SNS})$ ), 739 ( $m$ ,  $\delta_s(\text{CF}_3)$ ), 653 ( $m$ ,  $\delta(\text{SNS})$ ), 612 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 599 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 568 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 508 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 485 ( $s$ ,  $\nu_a(\text{Fe-Cp})$ ), 458 ( $m$ ), 444 ( $s$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{PS}_2$  (569.30 g/mol): ber. C 35.87, H 3.90, N 2.46, S 11.26%; gef. C 36.58, H 3.96, N 2.65, S 12.32%; gef. C 36.70, H 3.93, N 2.67, S 12.87%.

**$T_m$** : 40.3 °C,  **$T_g$** : -41.7 °C ( **$T_d$**  = 356.1 °C)

#### 4.4.19 Darstellung von $[\text{FcPMe}_2^{\text{nBu}}]\text{NTf}_2$ **65**



**Methode A: Ausbeute**: 247 mg (0.42 mmol, 74%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.3$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H, H-1b), 1.33-1.45 (m, 4H, H-2b, H-3b), 2.35 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz, 6H, H-1a), 2.47-2.57 (m, 2H, H-4b), 4.33 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.65 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.66 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.5$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 58.2$  Hz, C-1a), 13.2 (s, C-1b), 23.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16.2$  Hz, C-2b), 23.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz, C-3b), 25.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 53.0$  Hz, C-4b), 60.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 98.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.3 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 74.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -78.8$  ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 303.0956 (100, ber. für  $[\text{M-NTf}_2]^+$ : 303.0960).

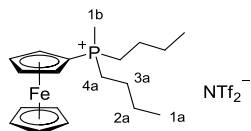
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9176 (100, ber. für  $[\text{NTf}_2]^-$ : 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3109$  ( $\nu$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 2964 ( $\nu$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2932 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2877 ( $\nu$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 1467 ( $\nu$ ,  $\delta_a(\text{CH}_2)$ ), 1416 ( $\nu$ ,  $\nu_a(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1346 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1330 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1225 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1176 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1133 ( $\nu_s$ ,  $\nu_s^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1108 ( $m$ ,  $\delta_{\text{ip}}(\text{Cp})$ ), 1051 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a(\text{SNS})$ ), 1004 ( $m$ ,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 944 ( $s$ ), 886 ( $m$ ,  $\rho(\text{CH}_3)$ ), 869 ( $m$ ), 830 ( $s$ ), 787 ( $s$ ,  $\nu(\text{CS})$ ), 761 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{SNS})$ ), 739 ( $m$ ,  $\delta_s(\text{CF}_3)$ ), 653 ( $m$ ,  $\delta(\text{SNS})$ ), 612 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 599 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 569 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 508 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 485 ( $s$ ,  $\nu_a(\text{Fe-Cp})$ ), 459 ( $m$ ), 444 ( $m$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:** C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (583.34 g/mol): ber. C 37.06, H 4.15, N 2.40, S 10.99%; gef. C 37.86, H 4.11, N 3.15, S 12.30%; gef. C 37.76, H 4.18, N 2.70, S 12.85%.

**T<sub>g</sub>:** -42.0 °C (**T<sub>d</sub>** = 361.4 °C)

#### 4.4.20 Darstellung von [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Me]NTf<sub>2</sub> **66**



**Methode A:** **Ausbeute:** 264 mg (0.42 mmol, 72%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.0 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.95 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 6H, H-1a), 1.43-1.55 (m, 8H, H-2a, H-3a), 2.07 (d,  $^1J_{\text{HP}}$  = 13.2 Hz, 3H, H-1b), 2.20-2.32 (m, 4H, H-4a), 4.37 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.56 (q,  $^{3/4}J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.74 (q,  $^{3/4}J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 57.3 Hz, C-1b), 13.3 (s, C-1a), 22.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 52.2 Hz, C-4a), 23.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 15.9 Hz, C-2a), 23.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.5 Hz, C-3a), 59.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 96.1 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 70.3 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 73.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 10.2 Hz, C<sub>Cp</sub>), 120 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.5 Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -78.8 ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 345.1425 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 345.1429).

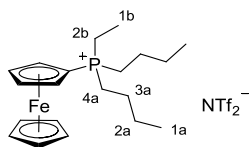
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9177 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3109 ( $\nu$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 2964 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2936 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2876 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 1720 ( $\nu$ ), 1466 ( $\nu$ ,  $\delta_a(\text{CH}_2)$ ), 1415 ( $\nu$ ,  $\nu_a(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1347 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1330 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1225 ( $s$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1176 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1134 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1108 ( $m$ ,  $\delta_{\text{ip}}(\text{Cp})$ ), 1051 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a(\text{SNS})$ ), 1004 ( $m$ ,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 969 ( $\nu$ ), 928 ( $m$ ), 882 ( $m$ ,  $\rho(\text{CH}_3)$ ), 830 ( $m$ ), 787 ( $m$ ,  $\nu(\text{CS})$ ), 761 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{SNS})$ ), 739 ( $m$ ,  $\delta_s(\text{CF}_3)$ ), 652 ( $m$ ,  $\delta(\text{SNS})$ ), 613 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 599 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 569 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 509 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 486 ( $s$ ,  $\nu_a(\text{Fe-Cp})$ ), 463 ( $s$ ) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (625.42 g/mol): ber. C 40.33, H 4.83, N 2.24, S 10.25%; gef. C 41.68, H 5.01, N 2.65, S 10.09%; gef. C 41.46, H 4.89, N 2.90, S 10.92%.

**T<sub>g</sub>:** -38.6 °C (**T<sub>d</sub>** = 359.1 °C)

#### 4.4.21 Darstellung von [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Et]NTf<sub>2</sub> **67**



*Methode A: Ausbeute:* 129 mg (0.20 mmol, 77%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.7 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, H-1a), 1.27-1.38 (m, 3H, H-1b), 1.46-1.62 (m, 8H, H-2a, H-3a), 2.22-2.32 (m, 4H, H-4a), 2.35-2.46 (m, 2H, H-2b), 4.37 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.51-4.55 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.73-4.78 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz, C-1b), 13.3 (s, C-1a), 15.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 52.5$  Hz, C-2b), 20.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50.9$  Hz, C-4a), 23.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.7$  Hz, C-3a), 23.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz, C-2a), 59.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 93.8$  Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 70.4 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 73.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -78.8 ppm.

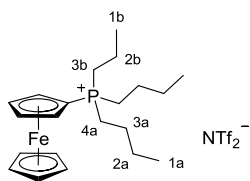
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 359.1584 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 359.1586).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9179 (74, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 2964 (*m*,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2938 (*m*,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2877 (*m*,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 1465 (*w*,  $\delta_a(\text{CH}_2)$ ), 1414 (*w*,  $\nu_a(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1347 (*s*,  $\nu_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1330 (*s*,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1225 (*m*,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1175 (*vs*,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1134 (*s*,  $\nu_s^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1108 (*m*,  $\delta_{\text{TP}}(\text{Cp})$ ), 1051 (*s*,  $\nu_a(\text{SNS})$ ), 1004 (*m*,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 909 (*w*), 829 (*m*), 787 (*m*,  $\nu(\text{CS})$ ), 761 (*m*,  $\nu_s(\text{SNS})$ ), 738 (*m*,  $\delta_s(\text{CF}_3)$ ), 652 (*m*,  $\delta(\text{SNS})$ ), 613 (*s*,  $\delta_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 599 (*s*,  $\delta_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 568 (*s*,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 509 (*s*,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 485 (*s*,  $\nu_a(\text{Fe-Cp})$ ), 465 (*s*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (639.43 g/mol): ber. C 41.32, H 5.04, N 2.19, S 10.03%; gef. C 42.48, H 5.31, N 2.64, S 10.02%; gef. C 42.20, H 5.28, N 2.65, S 9.90%.

#### 4.4.22 Darstellung von [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub><sup>n</sup>Pr]NTf<sub>2</sub> **68**



*Methode A: Ausbeute:* 240 mg (0.37 mmol, 82%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.8 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, H-1a), 1.15 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 1.5$  Hz, 3H, H-1b), 1.46-1.57 (m, 8H, H-2a, H-3a), 1.60-1.72 (m, 2H, H-2b), 2.22-2.32 (m,

6H, H-4a, H-3b), 4.36 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.53 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.89$  Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.75 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.3$  (s, C-1a), 15.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 16.7$  Hz, C-1b), 15.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.4$  Hz, C-2b), 21.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 51.0$  Hz, C-4a), 23.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50.7$  Hz, C-3b), 23.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.7$  Hz, C-3a), 24.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz, C-2a), 59.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 93.2$  Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 70.4 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 73.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 120 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.5$  Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -78.8$  ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 373.1737 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 373.1743).

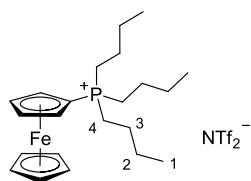
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9177 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3110$  (*w*,  $\nu(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 2965 (*m*,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ), 2937 (*m*,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ), 2877 (*m*,  $\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$ ), 1465 (*w*,  $\delta_{\text{a}}(\text{CH}_2)$ ), 1414 (*w*,  $\nu_{\text{a}}(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1383 (*w*,  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ), 1346 (*s*,  $\nu_{\text{a}}^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1330 (*s*,  $\nu_{\text{a}}^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1225 (*m*,  $\nu_{\text{a}}(\text{CF}_3)$ ), 1176 (*vs*,  $\nu_{\text{a}}(\text{CF}_3)$ ), 1134 (*s*,  $\nu_{\text{s}}^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1108 (*m*,  $\delta_{\text{rp}}(\text{Cp})$ ), 1098 (*m*,  $\nu_{\text{a}}(\text{CC})$ ), 1051 (*s*,  $\nu_{\text{a}}(\text{SNS})$ ), 1004 (*m*,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 911 (*w*), 830 (*m*), 787 (*m*,  $\nu(\text{CS})$ ), 761 (*m*,  $\nu_{\text{s}}(\text{SNS})$ ), 738 (*m*,  $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ), 652 (*m*,  $\delta(\text{SNS})$ ), 613 (*s*,  $\delta_{\text{a}}^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 599 (*s*,  $\delta_{\text{a}}^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 568 (*s*,  $\delta_{\text{a}}(\text{CF}_3)$ ), 509 (*s*,  $\delta_{\text{a}}(\text{CF}_3)$ ), 486 (*s*,  $\nu_{\text{a}}(\text{Fe-Cp})$ ), 465 (*s*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (653.47 g/mol): ber. C 42.27, H 5.24, N 2.14, S 9.81%; gef. C 43.48, H 5.35, N 2.35, S 9.66%; gef. C 42.67, H 5.11, N 2.96, S 9.34%.

**T<sub>m</sub>**: 43.7 °C, **T<sub>g</sub>**: -41.5 °C (**T<sub>d</sub>** = 343.7 °C)

#### 4.4.23 Darstellung von [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]NTf<sub>2</sub> **69**



**Methode A: Ausbeute:** 244 mg (0.37 mmol, 89%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 32.1$  ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.97$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 9H, H-1), 1.47-1.62 (m, 12H, H-2, H-3), 2.24-2.33 (m, 6H, H-4), 4.36 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.76 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.3$  (s, C-1), 21.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 51.0$  Hz, C-4), 23.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.7$  Hz, C-3), 24.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.6$  Hz, C-2), 59.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 93.3$  Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 70.4 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 73.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 120 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.9$  Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -78.8$  ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 387.1894 (100, ber. für  $[M-NTf_2]^+$ : 387.1899).

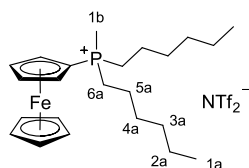
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9177 (100, ber. für  $[NTf_2]^-$ : 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3114 ( $w$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 2966 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2937 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2877 ( $w$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 1466 ( $w$ ,  $\delta_a(\text{CH}_2)$ ), 1409 ( $w$ ,  $\nu_a(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1383 ( $w$ ,  $\delta_s(\text{CH}_2)$ ), 1348 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1336 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1222 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1180 ( $vs$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1138 ( $s$ ,  $\nu_s^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1107 ( $m$ ,  $\delta_{\text{rp}}(\text{Cp})$ ), 1099 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{CC})$ ), 1051 ( $s$ ,  $\nu_a(\text{SNS})$ ), 1036 ( $s$ ,  $\delta^{\text{ip}}(\text{CH}_2)$ ), 1003 ( $m$ ,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 968 ( $w$ ), 907 ( $m$ ), 894 ( $w$ ,  $\rho(\text{CH}_3)$ ), 850 ( $m$ ), 824 ( $s$ ,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 789 ( $m$ ,  $\nu(\text{CS})$ ), 761 ( $w$ ,  $\nu_s(\text{SNS})$ ), 738 ( $m$ ,  $\delta_s(\text{CF}_3)$ ), 724 ( $m$ ,  $\delta(\text{SNS})$ ), 613 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 568 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 512 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 486 ( $s$ ,  $\nu_a(\text{Fe-Cp})$ ), 467 ( $s$ ), 407 ( $m$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{PS}_2$  (667.50 g/mol): ber. C 43.19, H 5.44, N 2.10, S 9.61%; gef. C 43.82, H 5.61, N 2.53, S 9.70%; gef. C 43.77, H 5.55, N 2.55, S 9.64%.

**$T_m$** : 72.4 °C ( **$T_d$**  = 329.8 °C)

#### 4.4.24 Darstellung von $[\text{FcPHex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ **73**



**Methode B: Ausbeute**: 860 mg (1.26 mmol, 85%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.9 ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 9H, H-1a), 1.23-1.35 (m, 8H, H-2a, H-3a), 1.40-1.60 (m, 8H, H-4a, H-5a), 2.07 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 13.2 Hz, 3H, H-1b), 2.16-2.34 (m, 4H, H-6a), 4.37 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.55 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.74 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 57.3 Hz, C-1b), 13.8 (s, C-1a), 21.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.3 Hz, C-5a), 22.3 (s, C-2a), 23.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 51.9 Hz, C-6a), 30.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 15.4 Hz, C-4a), 30.9 (s, C-3a), 59.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 95.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.3 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 10.1 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.<sup>24</sup>

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -78.7 ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 401.2052 (100, ber. für  $[M-NTf_2]^+$ : 401.2054).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9177 (100, ber. für  $[NTf_2]^-$ : 279.9178).

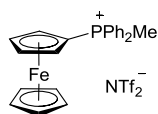
**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3108 ( $w$ ,  $\nu(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 2957 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2931 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ), 2862 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ), 1466 ( $w$ ,  $\delta_a(\text{CH}_2)$ ), 1415 ( $w$ ,  $\nu_a(\text{CC})_{\text{Cp}}$ ), 1347 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 1331 ( $s$ ,  $\nu_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1225 ( $m$ ,

<sup>24</sup> Die  $\text{CF}_3$ -Resonanz wurde unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

$\nu_a(\text{CF}_3)$ , 1177 ( $\nu_s$ ,  $\nu_a(\text{CF}_3)$ ), 1134 ( $s$ ,  $\nu_s^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 1108 ( $m$ ,  $\delta_{\text{rp}}(\text{Cp})$ ), 1052 ( $s$ ,  $\nu_a(\text{SNS})$ ), 1004 ( $m$ ,  $\delta^{\text{op}}(\text{CH})_{\text{Cp}}$ ), 912 ( $m$ ), 882 ( $m$ ), 830 ( $m$ ), 787 ( $m$ ,  $\nu(\text{CS})$ ), 761 ( $m$ ,  $\nu_s(\text{SNS})$ ), 738 ( $m$ ,  $\delta_s(\text{CF}_3)$ ), 652 ( $m$ ,  $\delta(\text{SNS})$ ), 614 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ ), 599 ( $s$ ,  $\delta_a^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ ), 569 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 510 ( $s$ ,  $\delta_a(\text{CF}_3)$ ), 485 ( $m$ ,  $\nu_a(\text{Fe-Cp})$ ), 407 ( $\nu$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{PS}_2$  (681.51 g/mol): ber. C 44.06, H 5.62, N 2.06%; gef. C 44.39, H 5.69, N 2.30%.

#### 4.4.25 Darstellung von $[\text{FcPPh}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ **74**



*Methode B:* **Ausbeute:** 875 mg (1.32 mmol, 96%)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 22.6$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.73$  (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.8$  Hz, 3H,  $\text{PMe}$ ), 4.25 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.59 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.89 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.64-7.72 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{o-Ph}}$ ,  $\text{H}_{\text{m-Ph}}$ ), 7.79-7.86 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{p-Ph}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.5$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 61.6$  Hz,  $\text{PMe}$ ), 61.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 105.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 71.5 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 75.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 320.9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 90.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ph,ipso}}$ ), 130.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{o-Ph}}$ ), 133.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{m-Ph}}$ ), 135.6 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{p-Ph}}$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -79.4$  ppm.

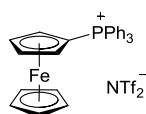
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 385.0794 (100, ber. für  $[\text{M-NTf}_2]^+$ : 385.0803).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9178 (61, ber. für  $[\text{NTf}_2]^-$ : 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3103$  ( $\nu$ ), 3064 ( $\nu$ ), 3000 ( $\nu$ ), 2925 ( $\nu$ ), 1439 ( $m$ ), 1416 ( $\nu$ ), 1348 ( $s$ ), 1330 ( $s$ ), 1176 ( $\nu_s$ ), 1133 ( $\nu_s$ ), 1110 ( $s$ ), 1050 ( $\nu_s$ ), 998 ( $m$ ), 895 ( $m$ ), 881 ( $m$ ), 833 ( $m$ ), 785 ( $m$ ), 740 ( $s$ ), 718 ( $m$ ), 689 ( $s$ ), 652 ( $m$ ), 609 ( $s$ ), 568 ( $s$ ), 538 ( $s$ ), 510 ( $m$ ), 465 ( $s$ ), 443 ( $m$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{PS}_2$  (665.39 g/mol): ber. C 45.13, H 3.33, N 2.11%; gef. C 45.46, H 3.34, N 2.37%.

#### 4.4.26 Darstellung von $[\text{FcPPh}_3]\text{NTf}_2$ **83**



*Methode C:* **Ausbeute:** 490 mg (0.67 mmol, 96%)



**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.1 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.15 (s, 5H, H<sub>CP</sub>), 4.51 (s, 2H, H<sub>CP</sub>), 4.91 (s, 2H, H<sub>CP</sub>), 7.51-7.95 (m, 15H, H<sub>o-Ph</sub>, H<sub>m-Ph</sub>, H<sub>p-Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 59.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 105.0 Hz, C<sub>CP,ipso</sub>), 71.0 (s, C<sub>CP</sub>), 74.2 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.1 Hz, C<sub>CP</sub>), 75.0 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, C<sub>CP</sub>), 120.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 91.9 Hz, C<sub>Ph,ipso</sub>), 130.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.9 Hz, C<sub>o-Ph</sub>), 133.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C<sub>m-Ph</sub>), 135.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.7 Hz, C<sub>p-Ph</sub>) ppm.<sup>25</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -77.8 ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 447.0964 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 447.0960).

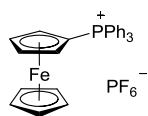
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9179 (13, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3106 (*w*), 3065 (*w*), 1588 (*w*), 1485 (*w*), 1439 (*m*), 1414 (*w*), 1394 (*w*), 1348 (*s*), 1331 (*s*), 1221 (*m*), 1194 (*s*), 1175 (*w*), 1134 (*s*), 1111 (*s*), 1048 (*w*), 1034 (*s*), 998 (*m*), 911 (*w*), 841 (*m*), 830 (*m*), 789 (*m*), 759 (*m*), 749 (*m*), 739 (*m*), 726 (*s*), 693 (*s*), 613 (*w*), 563 (*s*), 532 (*s*), 513 (*s*), 492 (*s*), 460 (*m*), 447 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (727.46 g/mol): ber. C 49.53, H 3.33, N 1.93%; gef. C 49.31, H 3.33, N 2.16%.

**T<sub>m</sub>**: 99.6 °C

#### 4.4.27 Darstellung von [FcPPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> **84**



**Methode C: Ausbeute:** 480 mg (0.81 mmol, 97%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -143.2 (sept. <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706.6 Hz, PF<sub>6</sub>), 27.4 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 4.19 (s, 5H, H<sub>CP</sub>), 4.54-4.59 (m, 2H, H<sub>CP</sub>), 4.90-4.95 (m, 2H, H<sub>CP</sub>), 7.64-7.79 (m, 12H, H<sub>o-Ph</sub>, H<sub>m-Ph</sub>) 7.86-7.94 (m, 3H, H<sub>p-Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 61.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 105.1 Hz, C<sub>CP,ipso</sub>), 71.8 (s, C<sub>CP</sub>), 75.2 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, C<sub>CP</sub>), 75.7 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, C<sub>CP</sub>), 121.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 92.1 Hz, C<sub>Ph,ipso</sub>), 131.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.9 Hz, C<sub>o-Ph</sub>), 134.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C<sub>m-Ph</sub>), 136.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, C<sub>p-Ph</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -72.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706.7 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 447.0957 (100, ber. für [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 447.0960).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 144.9648 (100, ber. für [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: 144.9647).

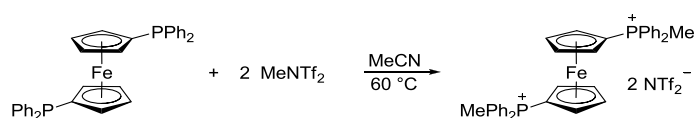
<sup>25</sup> Die CF<sub>3</sub>-Resonanz wurde unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3087$  (*w*), 1587 (*w*), 1484 (*w*), 1439 (*m*), 1411 (*w*), 1391 (*w*), 1367 (*w*), 1343 (*w*), 1316 (*w*), 1192 (*w*), 1177 (*m*), 1108 (*m*), 1055 (*w*), 1035 (*m*), 998 (*w*), 877 (*w*), 828 (*s*), 763 (*m*), 751 (*m*), 721 (*s*), 692 (*s*), 626 (*w*), 618 (*w*), 556 (*s*), 531 (*s*), 514 (*m*), 484 (*s*), 461 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{FeP}_2$  (592.27 g/mol): ber. C 56.78, H 4.08%; gef. C 56.55, H 3.94%; C 56.67, H 4.06%.

$T_d = 236.4^\circ\text{C}$

#### 4.4.28 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Me})_2][\text{NTf}_2]_2$ **75**



400 mg dppf (0.72 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL MeCN suspendiert und mit 425 mg MeNTf<sub>2</sub> (1.44 mmol, 2.0 eq) versetzt. Es wurde für 14 d bei RT gerührt, wobei sich eine klare, orangefarbene Lösung bildete. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im FV wurde der Rückstand in DCM gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde im FV zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O und Pentan gewaschen.

**Ausbeute**: 643 mg (0.56 mmol, 78%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 21.9$  ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 2.59$  (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.8$  Hz, 6H, PMe), 4.60 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 4H, H<sub>CP</sub>), 4.80 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 4H, H<sub>CP</sub>), 7.55-7.71 (m, 16H, H<sub>o-Ph</sub>, H<sub>m-Ph</sub>), 7.81-7.87 (m, 4H, H<sub>p-Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 8.5$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 60.4$  Hz, PMe), 65.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 101.6$  Hz, C<sub>CP,ipso</sub>), 75.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.4$  Hz, C<sub>CP</sub>), 77.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz, C<sub>CP</sub>), 121.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 91.0$  Hz, C<sub>Ph,ipso</sub>), 131.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz, C<sub>o-Ph</sub>), 133.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz, C<sub>m-Ph</sub>), 136.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, C<sub>p-Ph</sub>) ppm.<sup>26</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -80.9$  ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 864.0654 (47, ber. für  $[\text{M}-(\text{NTf}_2)]^+$ : 864.0653), 292.0732 (100, ber. für  $[\text{M}-(\text{NTf}_2)_2]^{2+}$ : 292.0737).

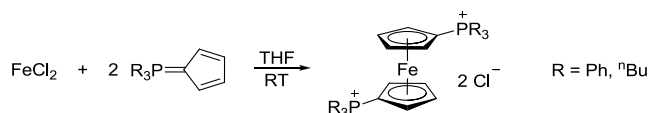
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9178 (66, ber. für  $[\text{NTf}_2]^-$ : 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 3109$  (*w*), 3010 (*w*), 2932 (*w*), 1486 (*w*), 1440 (*m*), 1420 (*w*), 1397 (*w*), 1349 (*s*), 1179 (*w*), 1138 (*s*), 1111 (*s*), 1049 (*s*), 997 (*m*), 896 (*m*), 865 (*m*), 838 (*m*), 786 (*m*), 753 (*m*), 740 (*m*), 719 (*m*), 687 (*m*), 608 (*s*), 568 (*s*), 536 (*m*), 511 (*m*), 483 (*m*), 464 (*m*), 443 (*m*), 424 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>26</sup> Die CF<sub>3</sub>-Resonanz wird vom LM-Signal überlagert.

**CHN:** C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>F<sub>12</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (1144.74 g/mol): ber. C 41.97, H 2.99, N 2.45%; gef. C 42.02, H 3.07, N 2.60%.

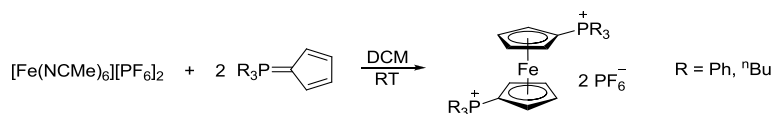
#### 4.4.29 Versuch zur Darstellung von [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>



FeCl<sub>2</sub> (1.0 eq) und das jeweilige Phosphoran (2.0 eq) wurden mit THF versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie sowie ESI-MS konnte keine Bildung eines Produktes nachgewiesen werden.

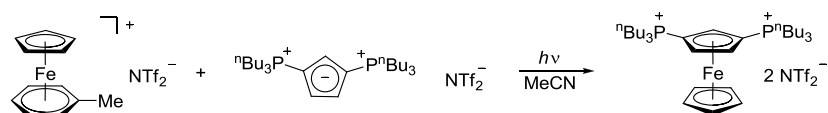
*Anmerkung:* Auch ein Zusatz von LiNTf<sub>2</sub> (2.0 eq) führte zu keiner signifikanten Produktbildung. Eine Reaktion in DCM mit AlCl<sub>3</sub> (2.0 eq) als Additiv führte ebenfalls nicht zur Bildung des gewünschten Produktes.

#### 4.4.30 Versuch zur Darstellung von [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>



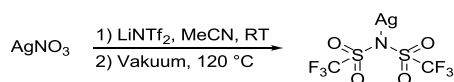
[Fe(NCMe)<sub>6</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (1.0 eq) wurden in DCM gelöst, mit dem jeweiligen Phosphoran (2.0 eq) versetzt und für 1 d bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel im FV entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol, Et<sub>2</sub>O und Pentan gewaschen und anschließend im FV getrocknet. Eine Analyse des erhaltenen Produktes mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie sowie ESI-MS ergab eine Produktbildung von bis zu 75%. Mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie konnten allerdings noch weitere, unbekannte Nebenprodukte nachgewiesen werden.

#### 4.4.31 Versuch der Darstellung von [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



55 mg [<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>−</sup> (0.08 mmol, 1.0 eq) wurden zusammen mit 37 mg [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)]NTf<sub>2</sub> (0.08 mmol, 1.0 eq) in 10 mL MeCN gelöst und bei RT über 4 d mit sichtbarem Licht (Osram Ultra Vitalux 300W) bestrahlt. Es konnte einzig eine Zersetzung des gemischten Sandwichkomplexes beobachtet werden.

#### 4.4.32 Darstellung von AgNTf<sub>2</sub> **71**



5.50 g LiNTf<sub>2</sub> (19.16 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL MeCN gelöst und mit einer Lösung aus 3.25 g AgNO<sub>3</sub> (19.16 mmol, 1.0 eq) in 8 mL MeCN versetzt. Es konnte eine sofortige Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet werden. Die Suspension wurde für 2 h bei RT gerührt, anschließend zur Hälfte eingengt und mit 25 mL DCM versetzt. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt und die erhaltene farblose, viskose Flüssigkeit bei 120 °C im FV (0.02 mbar) über Nacht getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sup>8</sup>): δ = 120.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 322 Hz; CF<sub>3</sub>) ppm.

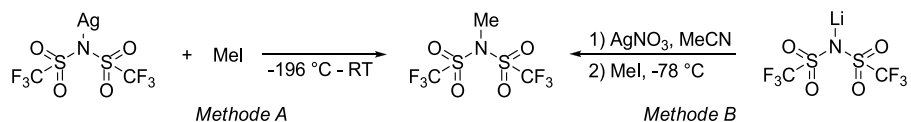
**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF-d<sup>8</sup>): δ = -75.7 ppm.

**APCI -HRMS** (DCM): pos.: m/z (%) = 106.9046 (100, ber. für [Ag]<sup>+</sup>: 106.9045).

**APCI -HRMS** (DCM): neg.: m/z (%) = 279.9175 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[222]</sup>

#### 4.4.33 Darstellung von MeNTf<sub>2</sub> **70**



*Methode A:* 570 mg Methyljodid (4.02 mmol, 1.0 eq) wurde auf 2.00 g AgNTf<sub>2</sub> (5.15 mmol, 1.3 eq) kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei RT gerührt und das Rohprodukt durch Umkondensieren gereinigt. Es wurden 984 mg (3.33 mmol, 83%) MeNTf<sub>2</sub> erhalten.

*Methode B:* 4.76 g AgNO<sub>3</sub> (28.0 mmol, 1.1 eq) wurden in einem Minimum an MeCN gelöst und zu einer gesättigten Lösung aus 8.04 g LiNTf<sub>2</sub> (28.0 mmol, 1.1 eq) in MeCN gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT für 2 h gerührt und das LM im FV bei 50 °C entfernt. Auf diese Weise *in situ* generiertes [Ag(MeCN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ag(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] wurde langsam bei -78 °C mit 3.58 g Methyljodid (25.2 mmol, 1.0 eq) versetzt und bei RT für 12 h gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Destillation (*T*<sub>b</sub> = 143 °C) bei Normaldruck gereinigt und 4.73 g (16.02 mmol, 57%) MeNTf<sub>2</sub> erhalten.

*Anmerkung:* Die Zugabe des Methylierungsreagenz bei höheren Temperaturen führt zur Bildung von elementarem Silber und Iod.

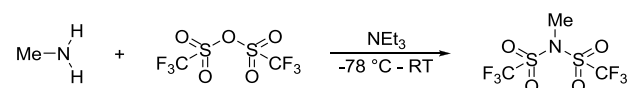
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.61 (s, 3H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.1$  (s, Me), 119.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 324.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -73.9$  ppm.

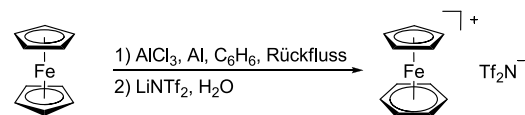
**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 1448$  (s), 1419 (s), 1337 (w), 1203 (w), 1117 (w), 1042 (m), 834 (w), 767 (m), 688 (m), 598 (w), 568 (s), 501 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4.34 Versuch der Darstellung von $\text{MeNTf}_2$



6.07 g  $\text{NEt}_3$  (60.0 mmol, 2.0 eq) wurden auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 931 mg  $\text{MeNH}_2$  (30.0 mmol, 1.0 eq) versetzt. Zu dieser Mischung wurden langsam 10.1 mL  $\text{Tf}_2\text{O}$  (60.0 mmol, 2.0 eq) zugetropft wobei eine stark exotherme Reaktion zu beobachten war. Hierbei wurde ein weißer Niederschlag gebildet und die Reaktionslösung färbte sich braun. Nach vollständiger Zugabe wurde das Gemisch langsam auf RT gebracht und durch Umkondensieren vom gebildeten  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{OTf}$  befreit. Die Analyse des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie ergab ein Produktgemisch (15.4%  $\text{MeNTf}_2$ , 61.5%  $\text{MeN(H)Tf}$ , 23%  $\text{NEt}_3$ ). Eine weitere Umsetzung mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  ergab keine Umsatzsteigerung.

#### 4.4.35 Darstellung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{NTf}_2$ **77**



1.48 g (7.95 mmol, 1.0 eq) Ferrocen, 4.24 g (33.2 mmol, 4.2 eq)  $\text{AlCl}_3$  und 215 mg (7.95 mmol, 1.0 eq) Aluminium-Pulver wurden mit 25 ml Benzol versetzt, 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf RT gebracht. Es wurde 0.2 ml (11.1 mmol, 1.4 eq) Wasser zugegeben und erneut 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde mit 40 ml Eiswasser hydrolysiert, über Celite<sup>®</sup> filtriert und dreimal mit je 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Aufarbeitung nach Möglichkeit unter Lichtausschluss durchgeführt. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  auf pH 9 eingestellt, wobei ein weißer, voluminöser Feststoff ausfiel. Nach Filtration wurde das Filtrat mit einer wässrigen Lösung von 2.28 g (7.95 mmol, 1.0 eq)  $\text{LiNTf}_2$  versetzt. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wurde filtriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen und anschließend im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.57 g (3.07 mmol, 39%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, Aceton-d<sup>6</sup>):  $\delta$  = 5.24 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 6.50 (s, 6H, H<sub>arom</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, Aceton-d<sup>6</sup>):  $\delta$  = 77.61 (s, C<sub>Cp</sub>), 89.40 (s, C<sub>arom</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, Aceton-d<sup>6</sup>):  $\delta$  = -78.9 ppm.

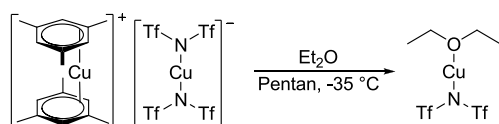
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 199.0205 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 199.0205).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9179 (60, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3116 (*w*), 3093 (*w*), 1450 (*w*), 1422 (*w*), 1348 (*s*), 1333 (*s*), 1177 (*s*), 1134 (*s*), 1050 (*s*), 918 (*w*), 856 (*m*), 828 (*m*), 788 (*m*), 762 (*w*), 739 (*m*), 610 (*s*), 568 (*s*), 512 (*s*), 468 (*s*), 408 (*w*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (479.20 g/mol): ber. C 32.58, H 2.31, N 2.92, S 13.38%; gef. C 32.70, H 2.31, N 3.26, S 13.47%; gef. C 32.69, H 2.27, N 3.10, S 13.37%.

#### 4.4.36 Modifizierte Synthese von [Cu(Et<sub>2</sub>O)(NTf<sub>2</sub>)]<sup>[222]</sup> **89**



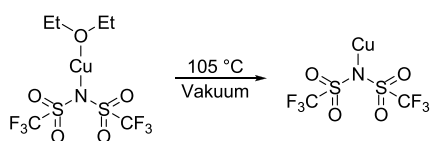
4.54 g [Cu(η<sup>3</sup>-MesH)<sub>2</sub>][Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (4.89 mmol) wurden in 55 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und für 10 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Volumen der Reaktionslösung im FV auf ca. 1/3 reduziert und mit 35 mL Pentan aufgefüllt. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei -35 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde bei -50 °C dekantiert und der Rückstand bei dieser Temperatur zweimal mit 50 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im FV wurden 3.89 g (9.32 mmol, 95%) eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffs erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.46 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 3.87 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>) ppm.

**T<sub>m</sub>**: 100.0 °C (**T<sub>d</sub>**: 173.7 °C)

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[222]</sup>

#### 4.4.37 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)]_n$ **90**



738 mg  $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$  (1.77 mmol) wurden im FV ( $1 \cdot 10^{-2}$  -  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) für 12 h auf 105 °C erhitzt. Der erhaltene farblose Rückstand wurde zweimal mit 20 mL DCM gewaschen und im FV getrocknet.

*Anmerkung:* Die geringe Ausbeute ist vermutlich auf eine zu kurze Reaktionszeit zurückzuführen. Untersuchungen weisen auf eine Unlöslichkeit in DCM hin.

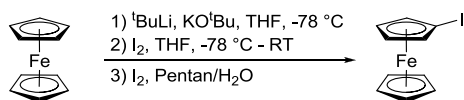
**Ausbeute:** 681 mg (0.98 mmol, 64%)

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu} = 1367$  (*m*), 1340 (*m*), 1230 (*m*), 1205 (*s*), 1112 (*s*), 994 (*br, m*), 799 (*m*), 764 (*m*), 666 (*m*), 593 (*m*), 570 (*s*), 534 (*m*), 510 (*s*), 408 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:**  $\text{C}_2\text{CuF}_6\text{NO}_4\text{S}_2$  (343.69 g/mol): ber. C 6.99, N 4.08, S 18.66%; gef. C 7.07, N 4.21, S 18.74%.

**T<sub>m</sub>:** 198.2 °C

#### 4.4.38 Darstellung von FcI **87**



17.7 g FcH (95.0 mmol, 1.0 eq) und 1.1 g KO<sup>t</sup>Bu (9.5 mmol, 0.1 eq) wurden in 880 ml THF gelöst und bei -78 °C innerhalb von 30 min mit 105 mL <sup>t</sup>BuLi (1.82M in Hexan, 190 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die erhaltene orangefarbene Suspension wurde 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend mit einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 48.2 g Iod (190 mmol, 2.0 eq) in 120 mL THF versetzt. Es wurde über 3 h auf RT erwärmt. Während dieser Zeit änderte sich die Farbe der Suspension von orange nach braun. Anschließend wurde die Reaktion mit H<sub>2</sub>O (100 mL) gequenchet, erneut 15 min gerührt und die gesammelten organischen Phasen im FV eingengt. Das Verhältnis FcH/FcI wurde mittels GC-MS ermittelt. Der braune Rückstand wurde in Pentan gelöst, und mit einem leichten Überschuss an Iod (1.1 eq bezogen auf überschüssiges Ferrocen) versetzt. Nach Zugabe von gleichem Volumen H<sub>2</sub>O wurde das Phasengemisch für 10 min stark gerührt. Die organische Phase wurde mehrfach mit H<sub>2</sub>O und anschließend mehrfach mit ges. wässriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und *Brine* gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde nach Lagerung bei -30 °C als brauner Feststoff erhalten.

*Anmerkung:* Eine Aufreinigung des FcH/FcI-Gemisches mit einer verdünnten FeCl<sub>3</sub>-Lösung ist ebenfalls möglich. Hierbei ist zwingend darauf zu achten, dass kein Überschuss an FeCl<sub>3</sub> verwendet wird, da sonst auch FcI oxidiert wird. Dies wurde nachgewiesen durch selektive Oxidation von FcI mit FeCl<sub>3</sub> und anschließender Fällung mit KPF<sub>6</sub> (**CHN**: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>FeIP (456.89 g/mol): ber. C 26.29, H 1.99, Fe 12.22, I 27.78, P 6.78%; gef. C 25.68, H 1.97, Fe 12.22, I 26.77, P 6.42%.)

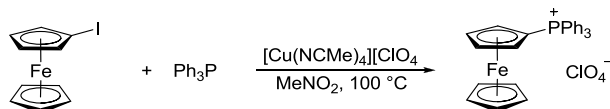
**Ausbeute:** 20.6 g (66.1 mmol, 70%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.15 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.19 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.41 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 39.8 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>), 68.8 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.0 (s, C<sub>Cp</sub>), 74.5 (s, C<sub>Cp</sub>) ppm.

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[226]</sup>

#### 4.4.39 Darstellung von [FcPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> **91**



250 mg [Cu(NCMe)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.76 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL MeNO<sub>2</sub> gelöst. Zu dieser blass grünen Lösung wurden bei 45 °C 280 mg FcI (0.90 mmol, 1.2 eq) gegeben, wobei sich die Lösung braun verfärbte. Nach Zugabe von 235 mg PPh<sub>3</sub> (0.90 mmol, 1.2 eq) wurde das Reaktionsgemisch für 12 h bei 100 °C gerührt, wobei sich ein grauer Niederschlag bildete. Nach Entfernen des LM im FV wurde der braune Rückstand mit Et<sub>2</sub>O und Hexan gewaschen und anschließend in DCM gelöst. Nach Filtration wurde die Lösung mehrfach mit H<sub>2</sub>O extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die schwarz/braune Lösung wurde für 2 d über Zink-Pulver gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernen des LM wurde das Produkt als orangefarbener Feststoff erhalten.

*Anmerkung:* Im Et<sub>2</sub>O-Filtrat konnte mittels GCMS neben FcI auch Biferrocen und FcCl nachgewiesen werden.

**Ausbeute:** 218 mg (0.40 mmol, 53%)

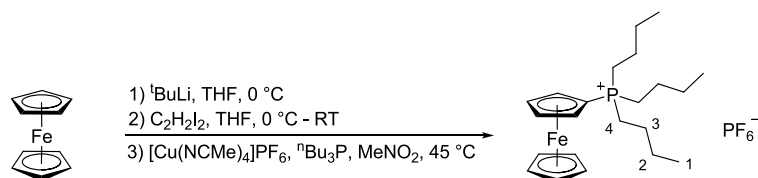
**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.6 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.18 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.55-4.58 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.90-4.94 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.58-7.68 (m, 6H, H<sub>o-Ph</sub>), 7.71-7.79 (m, 6H, H<sub>m-Ph</sub>), 7.86-7.89 (m, 3H, H<sub>p-Ph</sub>) ppm.



**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 59.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 105.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 71.1 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}'}$ ), 74.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 75.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 10.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 92.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Ph,ipso}}$ ), 130.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 12.8 Hz,  $\text{C}_{\text{o-Ph}}$ ), 133.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.5 Hz,  $\text{C}_{\text{m-Ph}}$ ), 135.3 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.9 Hz,  $\text{C}_{\text{p-Ph}}$ ) ppm.

#### 4.4.40 Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{PF}_6$



1.0 g FcH (5.38 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 3.6 mL  $^t\text{BuLi}$  (1.5M in Pentan, 5.40 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 15 min wurde eine Lösung aus 1.52 g 1,2-Diodethan (5.38 mmol, 1.0 eq) in 5 mL THF zugegeben, wobei sich die Lösung rot/braun verfärbte. Die Reaktionslösung wurde auf RT gebracht und mit 10 mL ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. versetzt. Die organische Phase wurde dreimal mit 10 mL EtOAc extrahiert und anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im FV wurde 1.48 g FcI (4.73 mmol, 88%) erhalten.

669 mg  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  (1.80 mmol, 1.0 eq) und 363 mg  $^n\text{Bu}_3\text{P}$  (1.80 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL  $\text{MeNO}_2$  gelöst und auf 45 °C erhitzt. Zu dieser gelben Lösung wurden 560 mg FcI (1.80 mmol, 1.0 eq) gegeben, wobei keine Farbänderung auftrat. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei 45 °C gerührt, filtriert und mit DCM gewaschen. Es wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, wobei eine Grünfärbung auftrat. Die organische Phase wurde so lange mit *Brine* und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis die organische Phase eine rötliche Farbe annahm. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Entfernen der flüchtigen Bestandteile im FV, wurde das Rohprodukt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Das Produkt wurde als beige/brauner Feststoff in 84%iger Reinheit erhalten.

*Anmerkung:* Als Verunreinigung kommt ein Kupfer-Phosphin-Komplex in Frage ( $\delta_{\text{P}} = -17.7$  ppm), welcher im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aliphatische Signale aufweist. Der Anionenaustausch mit  $\text{LiNTf}_2$  in einem 1:1 Gemisch aus  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  bei 40 °C verlief nicht vollständig. Wird die Kupplungsreaktion in MeCN oder DMF bei 45 °C durchgeführt, wird nur ein sehr geringer Umsatz zum gewünschten Produkt beobachtet.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -144.2 (sept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 713.3 Hz), 31.5 ppm.

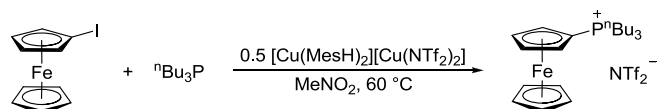
**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.97 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 9H, H-1), 1.49-1.60 (m, 12H, H-2, H-3), 2.21-2.35 (m, 6H, H-4), 4.36 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.54 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.74 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.4 (s, C-1), 21.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 51.0 Hz, C-4), 23.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 15.7 Hz, C-3), 24.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 4.6 Hz, C-2), 59.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 93.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 70.4 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 71.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 11.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 73.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 9.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 387.1897 (100, ber. für  $[\text{M-PF}_6]^+$ : 387.1899).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 144.9648 (100, ber. für  $[\text{PF}_6]^-$ : 144.9647).

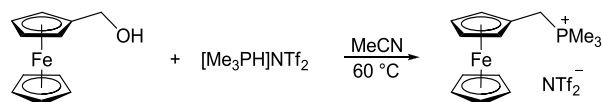
#### 4.4.41 Versuch der Darstellung von $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$



297 mg  $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  (0.32 mmol, 0.5 eq) wurden in 15 mL  $\text{MeNO}_2$  gelöst und mit 130 mg  $n\text{Bu}_3\text{P}$  (0.64 mmol, 1.0 eq) versetzt. Zu dieser hellgelben Lösung wurden 200 mg  $\text{FcI}$  (0.64 mmol, 1.0 eq) gegeben, wobei sich eine Farbänderung nach schwarz/blau einstellte und ein grauer Niederschlag ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde für 4 d bei 60 °C gerührt, wobei sich eine Farbänderung nach schwarz/grün vollzog. Es wurde filtriert und zweimal mit DCM extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im FV wurde ein schwarzes, hochviskoses Öl erhalten. Dieses wurde erneut in DCM gelöst, mit  $\text{H}_2\text{O}$ , *Brine* und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, wobei eine orange/braune Lösung erhalten wurde. Nach Trocknen im FV wurde das Produkt in 22%iger Reinheit als öliger Feststoff erhalten.

*Anmerkung:* Als Hauptverunreinigung konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie ein Kupfer-Phosphin-Komplex ausgemacht werden, was eine unvollständige Umsetzung aufzeigt.

#### 4.4.42 Darstellung von $[\text{FcCH}_2\text{PMe}_3]\text{NTf}_2$ **96**



215 mg  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  (0.99 mmol, 1.0 eq) und 355 mg  $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{NTf}_2$  (0.99 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL  $\text{MeCN}$  gelöst und für 2 d bei 60 °C gerührt. Beim Lösen stellt sich kurz eine Grünfärbung ein, welche nach wenigen Minuten wieder nach orange umschlägt. Die Reaktionslösung wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert, alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen. Nach Trocknen im FV wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 540 mg (0.97 mmol, 98%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.4 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.74 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 13.4 Hz, 9H, PMe), 3.40 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 9.6 Hz, 2H, FcCH<sub>2</sub>), 4.20 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.22 (br, 4H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.9 (d,  $^1J_{\text{PH}}$  = 54.2 Hz, PMe), 26.1 (d,  $^1J_{\text{PH}}$  = 48.9 Hz, FcCH<sub>2</sub>), 69.2 (s, C<sub>Cp</sub>), 69.5 (s, C<sub>Cp</sub>), 69.6 (s, C<sub>Cp</sub>), 74.0 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 2.1 Hz, C<sub>Cp,ipso</sub>), 119.9 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.3 Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -79.6 ppm.

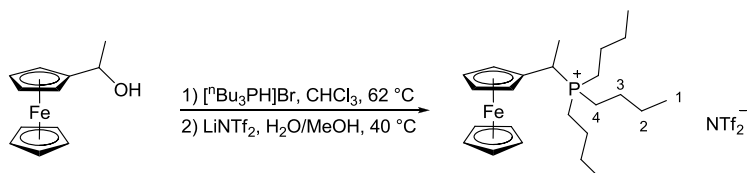
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 275.0645 (40, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 275.0647); 199.0203 (100, ber. für [FcCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 199.0205).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9177 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3100 (*ν*), 3005 (*ν*), 2925 (*ν*), 1425 (*ν*), 1353 (*ν*), 1336 (*ν*), 1304 (*m*), 1175 (*ν*), 1134 (*ν*), 1104 (*m*), 1049 (*ν*), 999 (*m*), 959 (*ν*), 922 (*m*), 821 (*m*), 788 (*m*), 762 (*m*), 740 (*m*), 657 (*m*), 611 (*ν*), 568 (*ν*), 502 (*ν*), 482 (*ν*), 422 (*m*), 408 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (555.27 g/mol): ber. C 34.61, H 3.63, N 2.52, S 11.55%; gef. C 35.71, H 3.75, N 2.67, S 11.10%; gef. C 35.90, H 3.71, N 2.61, S 11.11%.

#### 4.4.43 Darstellung von [FcCHMeP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]NTf<sub>2</sub> **93**



350 mg 1-Hydroxyethylferrocen (1.52 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL Chloroform gelöst und mit 430 mg [P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PH]Br (1.52 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 2 h unter Rückfluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O und zweimal mit 20 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im FV wurde [FcCHMeP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]Br als orangefarbenes Öl erhalten. Dieses wurde zusammen mit 479 mg LiNTf<sub>2</sub> (1.67 mmol, 1.1 eq) in einem Wasser/Methanol-Gemisch (20 mL, 1:1) suspendiert und für 1 d bei 40 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde solange mit DCM (je 20 mL) extrahiert, bis sich die organische Phase nicht mehr orange verfärbte. Die gesammelten DCM-Phasen wurden im FV eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen im FV wurde das Produkt als orangefarbenes Öl erhalten, welches nach mehreren Monaten erstarrte.

**Ausbeute:** 681 mg (0.98 mmol, 64%)

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.7 ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 9H, H-1), 1.36-1.48 (m, 12H, H-2, H-3), 1.74 (dd,  $^2J_{\text{PH}} = 16.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H, CHMe), 1.94-2.00 (m, 6H, H-4), 3.51-3.58 (m, 1H, CHMe), 4.10 (s, 1H, H<sub>α</sub>), 4.25 (s, 6H, H<sub>α</sub>, H<sub>Cp</sub>), 4.28 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 4.30 (s, 1H, H<sub>β</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.1 (s, C-1), 14.2 (s, CHMe), 17.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 44.7$  Hz, C-4), 23.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz, C-2), 23.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.9$  Hz, C-3), 27.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 41.5$  Hz, CHMe), 66.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 0.9$  Hz, C<sub>α</sub>), 68.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.3$  Hz, C<sub>α</sub>), 69.0 (s, C<sub>β</sub>), 69.1 (s, C<sub>β</sub>), 69.4 (s, C<sub>Cp'</sub>), 82.8 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>), 120.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321.6$  Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -79.2 ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 415.2211 (15, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 415.2212); 213.0361 (100, ber. für [FcCHMe]<sup>+</sup>: 213.0361).

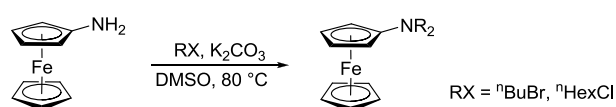
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9179 (90, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3099 (*w*), 2962 (*m*), 2936 (*m*), 2876 (*m*), 1466 (*m*), 1411 (*w*), 1383 (*w*), 1348 (*s*), 1330 (*s*), 1225 (*m*), 1177 (*vs*), 1134 (*s*), 1105 (*m*), 1051 (*s*), 1002 (*m*), 968 (*w*), 903 (*m*), 821 (*m*), 786 (*m*), 761 (*w*), 738 (*m*), 652 (*m*), 614 (*s*), 599 (*s*), 569 (*s*), 507 (*s*), 483 (*m*), 431 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (695.54 g/mol): ber. C 44.90, H 5.80, N 2.01%; gef. C 45.17, H 6.15, N 2.07%.

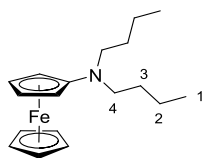
## 4.5 Ferrocenylammonium-Verbindungen

### 4.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von FcNR<sub>2</sub>



Zwischen 1.0 mmol und 1.5 mmol FcNH<sub>2</sub> (1.0 eq) wurden zusammen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.5 eq) und dem jeweiligen Alkylhalogenid (2.5 eq) in 1.0 – 1.5 mL DMSO gelöst und bei 80 °C für mehrere Tage gerührt (<sup>n</sup>BuBr: 2 d, <sup>n</sup>HexCl: 5 d). Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels DC und ESI-MS verfolgt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch, Pentan : EtOAc 100:1). Das gewünschte Produkt wurde als rotes, viskoses Öl erhalten.

## 4.5.2 Darstellung von FcN<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub> **98**



**Ausbeute:** 190 mg (0.61 mmol, 59%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 6H, H-1), 1.36 (sext,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 4H, H-2), 1.58 (quint,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 4H, H-3), 2.91 (br, 4H, H-4), 3.73 (s, 2H, H<sub>β</sub>), 3.89 (s, 2H, H<sub>α</sub>), 4.14 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (s, C-1), 20.5 (s, C-2), 30.2 (s, C-3), 52.4 (s, C-4), 54.1 (s, C<sub>β</sub>), 62.8 (s, C<sub>α</sub>), 67.6 (s, C<sub>Cp</sub>), 114.8 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 313.1482 (100, ber. für [M]<sup>+</sup>: 313.1487).

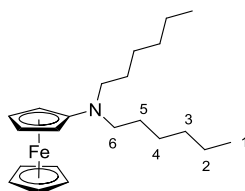
**EI-HRMS:** pos.: m/z (%) = [M] ber. 313.1487; gef. 313.1491.

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3093 (*w*), 2955 (*s*), 2929 (*s*), 2861 (*m*), 1503 (*s*), 1458 (*m*), 1372 (*m*), 1281 (*w*), 1259 (*w*), 1170 (*m*), 1103 (*s*), 1058 (*m*), 1030 (*w*), 998 (*m*), 904 (*w*), 806 (*s*), 743 (*w*), 630 (*m*), 473 (*s*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>FeN (313.26 g/mol): ber. C 69.01, H 8.69, N 4.47%; gef. C 69.35, H 8.73, N 4.45%.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.40 (Kieselgel, Pentan : EtOAc 20:1).

## 4.5.3 Darstellung von FcN<sup>n</sup>Hex<sub>2</sub> **99**



**Ausbeute:** 245 mg (0.66 mmol, 45%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90 (br, 6H, H-1), 1.31 (br, 16H, H-2, H-3, H-4, H-5), 2.89 (br, 4H, H-6), 3.73 (br, 2H, H<sub>Cp</sub>), 3.88 (br, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.15 (br, 5H, H<sub>Cp</sub>) ppm.<sup>27</sup>

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 369.2108 (100, ber. für [M]<sup>+</sup>: 369.2114).

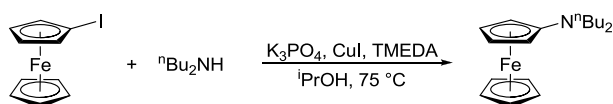
**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3094 (*w*), 2924 (*s*), 2856 (*m*), 1509 (*s*), 1460 (*m*), 1372 (*m*), 1252 (*w*), 1199 (*w*), 1163 (*w*), 1104 (*m*), 1060 (*w*), 1029 (*w*), 998 (*m*), 805 (*s*), 726 (*w*), 627 (*m*), 475 (*s*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>FeN (369.37 g/mol): ber. C 71.54, H 9.55, N 3.79%; gef. C 70.65, H 9.75, N 4.03%.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.51 (Kieselgel, Pentan : EtOAc 100:1).

<sup>27</sup> Die breiten Signale weisen auf paramagnetische Verunreinigungen hin. Aus diesem Grund konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

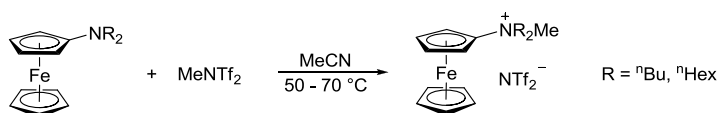
#### 4.5.4 Versuch der Darstellung von $\text{FcN}^n\text{Bu}_2$ ausgehend von $\text{FcI}$



187 mg  $\text{FcI}$  (0.60 mmol, 1.0 eq), 85 mg  $^n\text{Bu}_2\text{NH}$  (0.66 mmol, 1.1 eq), 8 mg  $\text{CuI}$  (0.04 mmol, 0.07 eq), 139 mg  $\text{TMEDA}$  (1.20 mmol, 2.0 eq) und 255 mg  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (1.20 mmol, 2.0 eq) wurden in 1.0 mL  $i\text{PrOH}$  gelöst und 2.5 d bei 75 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt. Eine Reinigung mittels Chromatographie war nicht erfolgreich, allerdings konnte das gewünschte Produkt als Hauptprodukt mittels ESI-MS nachgewiesen werden.

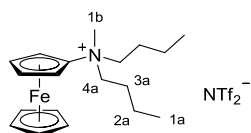
*Anmerkung:* Bei Verwendung von Ethylenglykol als Ligand wurde ein ähnliches Ergebnis erzielt, wohingegen bei Verwendung von  $\text{N,N}'$ -Dimethylethylendiamin nur eine geringe Produktbildung beobachtet wurde. Eine Kontrollreaktion ohne Ligand ergab keine Produktbildung.

#### 4.5.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{FcNR}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$



Ca. 0.5 mmol  $\text{FcNR}_2$  (1.0 eq) wurden in  $\text{MeCN}$  gelöst und mit  $\text{MeNTf}_2$  (1.5 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C - 70 °C für 3 - 5 d gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ESI-MS verfolgt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wurde in  $\text{DCM}$  gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und anschließend im FV getrocknet. Das entsprechende Produkt wurde als dunkelrotes ( $\text{R} = ^n\text{Bu}$ ) bzw. braunes<sup>28</sup> ( $\text{R} = ^n\text{Hex}$ ) hochviskoses Öl erhalten.

#### 4.5.6 Darstellung von $[\text{FcN}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ **100**



**Ausbeute:** 300 mg (0.49 mmol, 86%)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 0.93$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 6H, H-1a), 1.27-1.38 (m, 4H, H-2a), 1.44-1.69 (m, 4H, H-3a), 3.36 (s, 3H, H-1b), 3.38-3.55 (m, 4H, H-4a), 4.43 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.43 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.53 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

<sup>28</sup> Eine Entfärbung über Aktivkohle war nicht erfolgreich.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 13.8 (s, C-1a), 20.0 (s, C-2a), 25.5 (s, C-3a), 52.3 (s, C-1b), 62.5 (s,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 66.7 (s, C-4a), 68.7 (s,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 71.5 (s,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 111.0 (s,  $\text{C}_{\text{CP,ipso}}$ ), 120.7 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 320.6 Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -79.5 ppm.

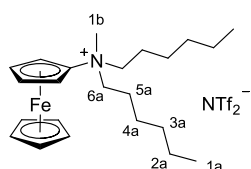
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 328.1718 (100, ber. für  $[\text{M-NTf}_2]^+$ : 328.1722).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9174 (80, ber. für  $[\text{NTf}_2]^-$ : 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3115 (*w*), 2967 (*w*), 2932 (*w*), 2879 (*w*), 1475 (*w*), 1460 (*w*), 1347 (*m*), 1330 (*m*), 1225 (*m*), 1177 (*s*), 1134 (*s*), 1051 (*s*), 1003 (*w*), 897 (*w*), 833 (*w*), 787 (*w*), 761 (*w*), 739 (*m*), 653 (*w*), 613 (*m*), 599 (*m*), 569 (*m*), 511 (*m*), 486 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (608.44 g/mol): ber. C 41.45, H 4.97, N 4.60, S 10.54%; gef. C 41.05, H 4.82, N 4.92, S 10.84%; gef. C 41.66, H 4.87, N 4.74, S 10.54%.

#### 4.5.7 Darstellung von $[\text{FcN}^n\text{Hex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ **101**



**Ausbeute**: 116 mg (0.17 mmol, 34%)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 6H, H-1a), 1.27-1.31 (m, 12H, H-2a, H-3a, H-4a), 1.45-1.70 (m, 4H, H-5a), 3.35 (s, 3H, H-1b), 3.37-3.54 (m, 4H, H-6a), 4.43 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{CP}}$ ), 4.43 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{CP}}$ ), 4.52 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{CP}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 14.1 (s, C-1a), 22.9 (s, C-2a), 23.4 (s, C-3a), 26.2 (s, C-4a), 31.7 (s, C-5a), 52.2 (s, C-1b), 62.4 (s,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 66.8 (s, C-6a), 68.6 (s,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 71.4 (s,  $\text{C}_{\text{CP}}$ ), 110.9 (s,  $\text{C}_{\text{CP,ipso}}$ ), 120.7 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 320.6 Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -79.5 ppm.

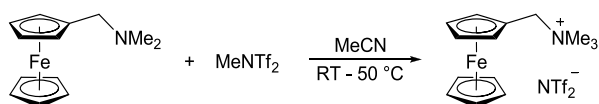
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 384.2351 (100, ber. für  $[\text{M-NTf}_2]^+$ : 384.2348).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 279.9174 (80, ber. für  $[\text{NTf}_2]^-$ : 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3115 (*w*), 2959 (*w*), 2932 (*w*), 2863 (*w*), 1639 (*w*), 1572 (*w*), 1459 (*w*), 1347 (*m*), 1330 (*m*), 1225 (*m*), 1180 (*s*), 1133 (*s*), 1053 (*s*), 1004 (*w*), 894 (*w*), 832 (*w*), 788 (*m*), 762 (*w*), 739 (*m*), 653 (*m*), 613 (*m*), 600 (*m*), 569 (*m*), 511 (*m*), 486 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (664.55 g/mol): ber. C 45.18, H 5.76, N 4.22, S 9.65%; gef. C 42.59, H 5.49, N 5.48, S 9.94%.

#### 4.5.8 Darstellung von [FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> **103**



600 mg FcCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (2.47 mmol, 1.0 eq) wurden in ca. 20 mL MeCN gelöst und mit 801 mg MeNTf<sub>2</sub> (2.71 mmol, 1.1 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT gerührt, für 2.5 h auf 50 °C erhitzt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt. Das Rohprodukt wurde für 30 min bei 50 °C im FV getrocknet, zweimal mit 40 mL Et<sub>2</sub>O und einmal mit 40 mL Pentan gewaschen und im FV getrocknet. Als Produkt wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.20 g (2.23 mmol, 90%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.89 (s, 9H, NMe), 4.13 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.20 (s, 2H, FcCH<sub>2</sub>), 4.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2H, H<sub>β</sub>), 4.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2H, H<sub>α</sub>) ppm.

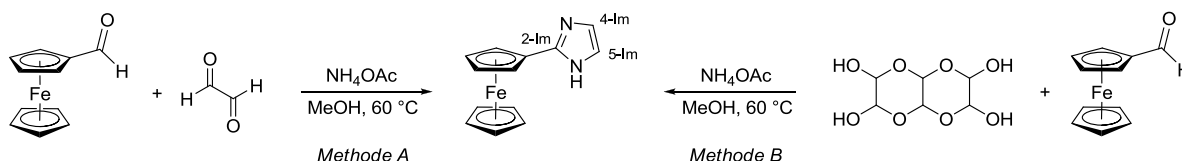
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 51.7 (t, <sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 4.0 Hz, NMe), 67.0 (s, FcCH<sub>2</sub>), 68.9 (s, C<sub>Cp</sub>), 70.4 (s, C<sub>β</sub>), 71.4 (s, C<sub>α</sub>), 71.4 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>), 119.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 321.3 Hz, CF<sub>3</sub>) ppm.

**T<sub>m</sub>**: 82.5 °C; Lit.: 84.5 °C (**T<sub>d</sub>** = 186.6 °C)

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.<sup>[69b]</sup>

### 4.6 Ferrocenylimidazolium-Verbindungen

#### 4.6.1 Darstellung von FcIm<sup>[254]</sup> **105**



**Methode A:** 1.07 g FcCHO (4.98 mmol, 1.0 eq), 0.87 g wässrige Glyoxal-Lösung (40%ig, 5.97 mmol, 1.2 eq) und 1.16 g NH<sub>4</sub>OAc (15.05 mmol, 3.0 eq) wurden in 5 mL MeOH gelöst und für 3 d auf 60 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral, Pentan : EtOAc 1:1; EtOAc : MeOH 25:1) gereinigt. Das Produkt wurde als hellbrauner Feststoff (364 mg, 1.44 mmol, 29%) erhalten.

**Methode B:** 610 mg (2.85 mmol, 1.0 eq) Formylferrocen, 719 mg (3.42 mmol, 1.2 eq) Glyoxal-Trimer und 659 mg (8.55 mmol, 3.0 eq) NH<sub>4</sub>OAc wurden in 4 mL MeOH gelöst und für 2 d auf 60 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der Rückstand



säulenchromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral, Pentan : EtOAc 1:1; EtOAc : MeOH 25:1). Es wurden 582 mg (2.31 mmol, 81%) 2-Ferrocenylimidazol erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 4.04 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.79 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.83 (s, 1H, Im), 7.09 (s, 1H, Im), 11.93 (s, 1H, NH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 65.9 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 68.3 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 68.9 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 76.5 (s,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ), 116.1 (s, Im), 126.0 (s, Im) ppm.<sup>29</sup>

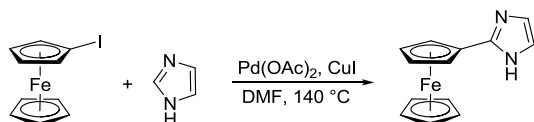
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.:  $m/z$  (%) = 253.0421 (100, ber. für  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 253.0423).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3087 (*w*), 3042 (*w*), 2955 (*w*), 2919 (*m*), 2849 (*m*), 2807 (*m*), 2756 (*m*), 2713 (*m*), 2669 (*m*), 2607 (*m*), 2536 (*m*), 1634 (*m*), 1585 (*s*), 1507 (*m*), 1438 (*s*), 1388 (*m*), 1350 (*m*), 1288 (*m*), 1260 (*m*), 1216 (*m*), 1182 (*m*), 1138 (*m*), 1095 (*s*), 1000 (*s*), 956 (*s*), 911 (*m*), 877 (*m*), 813 (*s*), 752 (*m*), 726 (*s*), 505 (*s*), 482 (*s*), 442 (*w*), 422 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN**:  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeN}_2$  (252.03 g/mol): ber. C 61.94, H 4.80, N 11.11%; gef. C 61.69, H 5.33, N 10.54%.

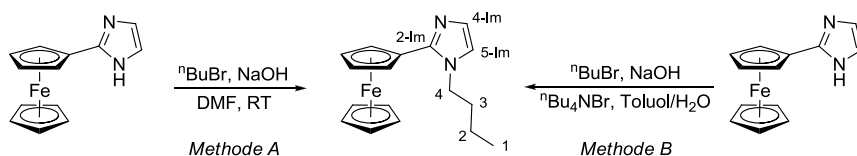
**DC**:  $R_f$  = 0.08 (Kieselgel, Pentan : EtOAc 10:1 + 20%  $\text{HNEt}_2$ ).

#### 4.6.2 Versuch der Darstellung von FcIm ausgehend von FcI<sup>[254]</sup>



312 mg FcI (1.00 mmol, 2.0 eq), 34 mg Imidazol (0.50 mmol, 1.0 eq), 190 mg CuI (1.00 mmol, 2.0 eq) und 6 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.026 mmol, 0.03 eq) wurden in 2.5 mL DMF gelöst und anschließend für 2 d bei 140 °C gerührt. Eine Analyse mittels ESI-MS zeigte nur Spuren des Produkts.

#### 4.6.3 Darstellung von BFcIm<sup>[254]</sup> **106**



**Methode A**: 100 mg FcIm (0.40 mmol, 1.0 eq) und 0.35 mL 10%ige wässrige NaOH wurden in 4 mL DMF gelöst und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 60  $\mu\text{L}$   $n\text{BuBr}$  (71 mg, 0.52 mmol, 1.3 eq) zugegeben und für 1 d bei RT gerührt. Die Lösung wurde in 25 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben und mit Chloroform (3 x 25 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit

<sup>29</sup> Die 2-Im-Resonanz wurde unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

H<sub>2</sub>O (2 x 20 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch, Pentan : EtOAc 2:1, Pentan : EtOAc 1:1) gereinigt. Um noch enthaltenes DMF zu entfernen, wurde umkondensiert ( $2.3 \cdot 10^{-2}$  mbar, T < 45 °C). Das Produkt wurde als gelb-braunes, hoch viskoses Öl (111 mg, 0.36 mmol, 91%) erhalten.

*Methode B:* Zu einem Zwei-Phasen-System bestehend aus 100 mg FcIm (0.40 mmol, 1.0 eq), 10 mg <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NBr (0.03 mmol, 0.1 eq), 17.5 mL 10%iger wässriger NaOH-Lsg. und 10 mL Toluol wurden 60 mg <sup>n</sup>BuBr (0.44 mmol, 1.1 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei RT stark gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Toluol (2 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit H<sub>2</sub>O (3 x 15 mL) ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im FV getrocknet. Das Produkt wurde als orangefarbenes, hoch viskoses Öl (122 mg, 0.40 mmol, 100%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, H-1), 1.43 (sext, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, H-2), 1.78-1.86 (m, 2H, H-3), 4.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, H-4), 4.19 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>'), 4.36 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.75 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.88 (s, 1H, 5-Im), 7.06 (s, 1H, 4-Im) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7 (s, C-1), 20.0 (s, C-2), 33.1 (s, C-3), 46.7 (s, C-4), 68.3 (s, C<sub>Cp</sub>'), 69.3 (s, C<sub>Cp</sub>'), 69.6 (s, C<sub>Cp</sub>'), 120.1 (s, 5-Im), 145.7 (s, 4-Im) ppm.<sup>30</sup>

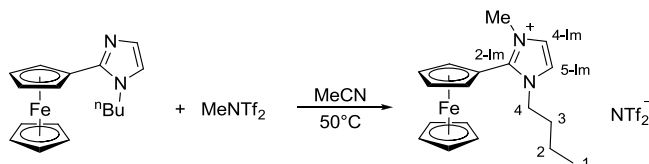
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 309.1046 (100, ber. für [M+H]<sup>+</sup>: 309.1049).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3097 (w), 2957 (m), 2929 (m), 2868 (w), 1679 (w), 1544 (w), 1501 (w), 1464 (m), 1439 (m), 1406 (w), 1371 (w), 1277 (m), 1208 (w), 1137 (w), 1104 (m), 1060 (w), 1002 (m), 917 (w), 878 (m), 816 (s), 718 (s), 637 (w), 487 (s) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>2</sub> (308.20 g/mol): ber. C 66.25, H 6.54, N 9.09 %; gef. C 65.59, H 6.66, N 11.85%.

**DC** R<sub>f</sub> = 0.42 (Kieselgel, Pentan : EtOAc 10:1 + 20% HNEt<sub>2</sub>).

#### 4.6.4 Darstellung von [BFcMIm]NTf<sub>2</sub><sup>[254]</sup> **107**



122 mg BFcIm (0.34 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL MeCN gelöst und mit 144 mg MeNTf<sub>2</sub> (0.49 mmol, 1.5 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C für 5 d gerührt und

<sup>30</sup> Die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome wurden unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

anschließend im FV eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Et<sub>2</sub>O und Pentan gewaschen und anschließend im FV getrocknet. Das Produkt wurde als rotbraunes, viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 171 mg (0.28 mmol, 72%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.98 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 3H, H-1a), 1.37-1.45 (m, 2H, H-2a), 1.76-1.82 (m, 2H, H-3a), 4.06 (s, 3H, H-1b), 4.35-4.37 (m, 2H, H-4a), 4.37 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.66 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.72 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.32 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 1H, 5-Im), 7.37 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 1H, 4-Im) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.5 (s, C-1a), 19.7 (s, C-2a), 32.2 (s, C-3a), 36.9 (s, C-1b), 49.0 (s, C-4a), 65.4 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>), 69.9 (s, C<sub>Cp</sub>), 70.6 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.6 (s, C<sub>Cp</sub>), 121.7 (s, 5-Im), 123.9 (s, 4-Im), 144.8 (s, 2-Im) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -78.8 ppm.

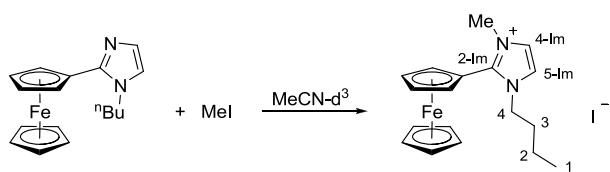
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 323.1205 (100, ber. für [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 323.1205).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 279.9177 (100, ber. für [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: 279.9178).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3146 (*w*), 2965 (*w*), 2877 (*w*), 1587 (*w*), 1532 (*w*), 1508 (*w*), 1464 (*w*), 1415 (*w*), 1347 (*m*), 1330 (*m*), 1225 (*m*), 1176 (*s*), 1132 (*s*), 1051 (*s*), 1011 (*m*), 882 (*w*), 831 (*m*), 787 (*m*), 760 (*m*), 739 (*m*), 712 (*m*), 653 (*m*), 612 (*m*), 598 (*m*), 568 (*s*), 504 (*m*), 483 (*m*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (603.38 g/mol): ber. C 39.81, H 3.84, N 6.96, S 10.63%; gef. C 40.21, H 3.89, N 6.88, S 10.48%.

#### 4.6.5 Darstellung von [BFcMIm]I<sup>[254]</sup> **108**



15 mg BFcIm (0.05 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL MeCN gelöst und mit 14 mg MeI (0.10 mmol, 2.1 eq) versetzt. Es wurde für 12 h bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 20 mg (0.04 mmol, 91%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.95 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 3H, H-1a), 1.41 (sext,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, 2H, H-2a), 1.77-1.85 (m, 2H, H-3a), 4.22 (s, 3H, H-1b), 4.36 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.35-4.37 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8

Hz, 2H, H-4a), 4.69-4.71 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.72-4.74 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 1H, 5-Im), 7.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1H, 4-Im) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (s, C-1a), 19.7 (s, C-2a), 32.5 (s, C-3a), 37.9 (s, C-1b), 49.1 (s, C-4a), 65.4 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>), 70.1 (s, C<sub>Cp</sub>), 70.6 (s, C<sub>Cp</sub>), 71.5 (s, C<sub>Cp</sub>), 122.2 (s, 5-Im), 124.5 (s, 4-Im), 144.5 (s, 2-Im) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 266.0502 (37, ber. für [M-I-Me]<sup>+</sup>: 266.0501), 323.1204 (100, ber. für [M-I]<sup>+</sup>: 323.1205).

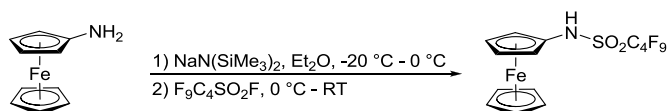
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 126.9051 (100, ber. für [I]<sup>-</sup>: 126.9050).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (*m*), 2955 (*m*), 2927 (*m*), 2867 (*m*), 1581 (*s*), 1528 (*s*), 1505 (*m*), 1458 (*m*), 1410 (*m*), 1378 (*m*), 1299 (*w*), 1250 (*m*), 1198 (*m*), 1105 (*m*), 1042 (*m*), 1003 (*m*), 876 (*m*), 823 (*s*), 755 (*s*), 709 (*s*), 626 (*w*), 530 (*w*), 500 (*s*), 481 (*vs*), 424 (*w*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN**: C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>FeIN<sub>2</sub> (450.14 g/mol): ber. C 48.03, H 5.15, N 6.22%; gef. C 48.35, H 5.11, N 7.20%.

## 4.7 Ferrocenylsulfonamid-Verbindungen

### 4.7.1 Modifizierte Synthese von FcNH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> <sup>[273]</sup> **109**



400 mg FcNH<sub>2</sub> (1.99 mmol, 1.0 eq) und 730 mg NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3.98 mmol, 2.0 eq) wurden bei -20 °C in 30 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und 1 h bei 0 °C gerührt. Zu der erhaltenen roten Suspension wurden 601 mg F<sub>9</sub>C<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (1.99 mmol, 1.0 eq) gegeben, wobei sich eine braune Suspension bildete. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt, mit 10 mL H<sub>2</sub>O gequench und mit konzentrierter HCl angesäuert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des LM wurde ein braunes, hochviskoses Öl erhalten, welches in MeCN aufgenommen und über Nacht bei 60 °C über Aktivkohle gerührt wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und filtriert. Nach Trocknen im FV wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 780 mg (1.61 mmol, 81%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.13 (br, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.25 (br, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.45 (br, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.41 (br, 1H, NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 65.9 (s, C<sub>Cp</sub>), 66.6 (s, C<sub>Cp</sub>), 69.7 (s, C<sub>Cp</sub>) ppm.<sup>31</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -126.5 (t,  $^3J_{\text{FF}}$  = 13.9 Hz, 2F, CF<sub>2</sub>), -121.6 (br, 2F, CF<sub>2</sub>), -111.1 (t,  $^3J_{\text{FF}}$  = 13.1 Hz, 2F, CF<sub>2</sub>), -81.3 (t,  $^3J_{\text{FF}}$  = 9.8 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>) ppm.

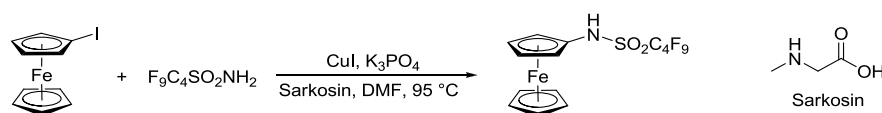
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 482.9637 (18, ber. für [M]<sup>+</sup>: 482.9633), 504.9450 (100, ber. für [M-H+Na]<sup>+</sup>: 504.9452).

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 481.9566 (100, ber. für [M-H]<sup>-</sup>: 481.9565).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3235 (*w*), 2963 (*w*), 1473 (*w*), 1396 (*m*), 1377 (*m*), 1350 (*m*), 1292 (*w*), 1258 (*w*), 1234 (*m*), 1203 (*m*), 1182 (*m*), 1137 (*s*), 1120 (*m*), 1103 (*m*), 1026 (*s*), 958 (*w*), 869 (*w*), 780 (*s*), 737 (*m*), 698 (*m*), 649 (*m*), 613 (*m*), 580 (*s*), 526 (*m*), 485 (*s*), 425 (*m*), 394 (*w*) cm<sup>-1</sup>.

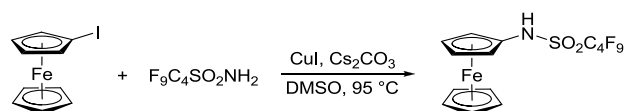
**CHN**: C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>9</sub>FeNO<sub>2</sub>S (483.13 g/mol): ber. C 34.80, H 2.09, N 2.90, S 6.64%; gef. C 35.48, H 2.99, N 2.72, S 5.43%.

#### 4.7.2 1. Versuch der Darstellung von FcNH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ausgehend von FcI



540 mg FcI (1.73 mmol, 1.0 eq), 639 mg F<sub>9</sub>C<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (2.14 mmol, 1.2 eq), 17 mg CuI (0.09 mmol, 0.05 eq), 926 mg K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (4.36 mmol, 2.5 eq) und 32 mg Sarkosin (0.36 mmol, 0.2 eq) wurden mit 3 mL DMF versetzt und für 1 d bei 95 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der schwarze Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Eine DC-Kontrolle zeigt hauptsächlich FcI. Das Produkt konnte in Spuren mittels ESI-MS nachgewiesen werden.

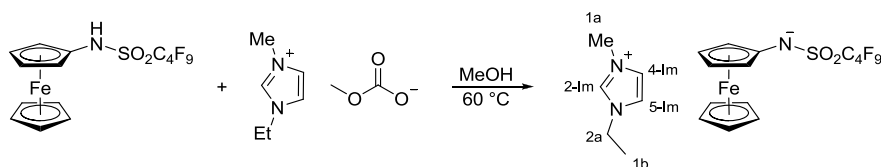
#### 4.7.3 2. Versuch der Darstellung von FcNH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ausgehend von FcI



206 mg FcI (0.66 mmol, 1.0 eq), 220 mg F<sub>9</sub>C<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (0.74 mmol, 1.1 eq), 132 mg CuI (0.69 mmol, 1.1 eq) und 433 mg Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.33 mmol, 2.0 eq) wurden mit 1.5 mL DMSO versetzt und für 18 h bei 95 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der braune Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Eine DC-Kontrolle zeigt hauptsächlich FcI, wohingegen das Produkt als Hauptpeak mittels ESI-MS nachgewiesen werden konnte. Eine Reinigung mittels Chromatographie war nicht erfolgreich.

<sup>31</sup> Das Signal des quartären *ipso*-Kohlenstoffatoms und die Signale der perfluorierten Butyl-Gruppe werden unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

#### 4.7.4 Darstellung von [EMIm]FcNSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> **111**



61 mg FcNHSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (0.13 mmol, 1.0 eq) und 22 mg [EMIm][OCO<sub>2</sub>Me] (0.12 mmol, 1.0 eq) wurden in 8 mL MeOH gelöst und über Nacht bei 60 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und im FV getrocknet. Das Produkt wurde als rotes, zähflüssiges Öl erhalten.

**Ausbeute:** 70 mg (1.2 mmol, 99%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, H-1a), 3.82 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 3.92 (s, 3H, H-1b), 4.11 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.17-4.27 (m, 4H, H-2a, H<sub>Cp</sub>), 7.21, 7.22 (2s, 2H, 4-Im, 5-Im), 9.42 (s, 1H, 2-Im) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.3 (s, C-1a), 36.4 (s, C-2a), 45.2 (s, C-1b), 62.3 (s, C<sub>Cp</sub>), 63.1 (s, C<sub>Cp</sub>), 69.0 (s, C<sub>Cp</sub>), 73.7 (s, C<sub>p</sub><sub>ipso</sub>) 121.3 (s, 5-Im), 123.3 (s, 4-Im), 137.6 (s, 2-Im) ppm.<sup>32</sup>

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -126.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 14.0 Hz, 2F, CF<sub>2</sub>), -122.0 (br, 2F, CF<sub>2</sub>), -113.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 12.6 Hz, 2F, CF<sub>2</sub>), -81.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 9.8 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 111.0917 (16, ber. für [Im]<sup>+</sup>: 111.0917), 504.9450 (100, ber. für [M-H+Na]<sup>+</sup>: 504.9452).

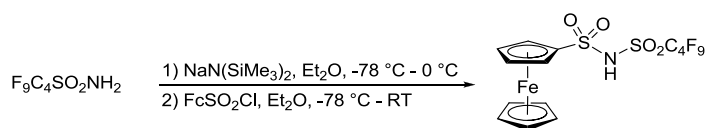
**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 481.9564 (100, ber. für [M-Im]<sup>-</sup>: 481.9565).

**IR** (Reinsubstanz):  $\tilde{\nu}$  = 3149 (*ν*), 3095 (*ν*), 2986 (*ν*), 1620 (*ν*), 1571 (*ν*), 1463 (*ν*), 1377 (*ν*), 1348 (*m*), 1268 (*ν*), 1230 (*ν*), 1207 (*ν*), 1157 (*ν*), 1130 (*ν*), 1104 (*m*), 1059 (*m*), 1026 (*m*), 1012 (*m*), 903 (*m*), 864 (*m*), 815 (*m*), 747 (*m*), 731 (*m*), 695 (*m*), 647 (*m*), 623 (*m*), 610 (*m*), 582 (*m*), 546 (*m*), 529 (*m*), 496 (*m*), 429 (*ν*), 403 (*ν*) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>F<sub>9</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (593.29 g/mol): ber. C 40.49, H 3.40, N 7.08, S 5.40%; gef. C 40.11, H 3.31, N 8.06, S 5.07%.

<sup>32</sup> Die Signale der perfluorierten Butyl-Gruppe werden unter Standardbedingungen nicht beobachtet.

#### 4.7.5 Darstellung von $\text{FcSO}_2\text{N}(\text{H})\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ **113**



53 mg  $\text{F}_9\text{C}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$  (0.18 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit einer Lösung aus 64 mg  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.35 mmol, 2.0 eq) in 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung aus 50 mg  $\text{FcSO}_2\text{Cl}$  (0.18 mmol, 1.0 eq) in 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Es wurde über Nacht bei RT gerührt und das LM im FV entfernt. Der Rückstand wurde in 25 mL Toluol aufgenommen und über Nacht bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Das LM wurde im FV entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

*Anmerkung:* Das Produkt weist nicht identifizierte Verunreinigungen auf.

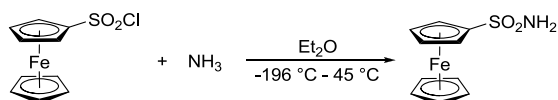
**Ausbeute:** 67 mg (0.12 mmol, 67%)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.29$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.31 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.61 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470.0 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -125.2$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 13.9\text{ Hz}$ , 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-120.3$  (m, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-113.8$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 13.4\text{ Hz}$ , 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-80.3$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 10.0\text{ Hz}$ , 3F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 545.9180 (100, ber. für  $[\text{M-H}]^-$ : 545.9183).

#### 4.7.6 Darstellung von $\text{FcSO}_2\text{NH}_2$ <sup>[273]</sup> **114**



In einer PARR-Bombe wurden 1.28 g  $\text{FcSO}_2\text{Cl}$  (4.5 mmol, 1.0 eq) in 30 mL Ether gelöst. Nun wurden 17 g  $\text{NH}_3$  (0.59 mol, 1311 eq) einkondensiert und das Reaktionsgemisch für 18 h bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das überschüssige  $\text{NH}_3$  entfernt und die erhaltene Suspension über Celite<sup>®</sup> filtriert. Nach Entfernen des LM im FV wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

*Anmerkung:* Entgegen der Literatur, war eine analoge Umsetzung unter Normaldruck nicht zielführend. <sup>[282c]</sup>

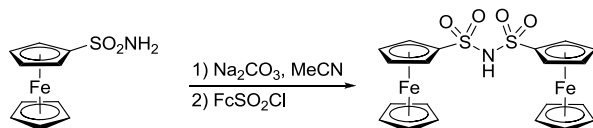
**Ausbeute:** 81 mg (0.31 mmol, 7%)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta = 4.34$  (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.39 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.58 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.94 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 67.2 (s, C<sub>Cp</sub>), 67.5 (s, C<sub>Cp,ipso</sub>), 69.2 (s, C<sub>Cp</sub>), 69.9 (s, C<sub>Cp'</sub>) ppm.

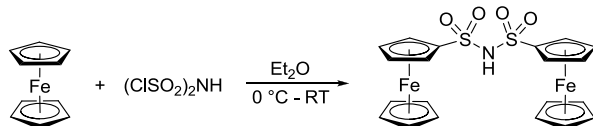
**ESI-HRMS** (MeOH): pos.: m/z (%) = 287.9755 (100, ber. für [M+Na]<sup>+</sup>: 287.9752).

#### 4.7.7 1. Versuch der Darstellung von (FcSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>[273]</sup> **115**



81 mg FcSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (0.31 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL MeCN gelöst und mit 64 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.61 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die Lösung wurde 1.5 h unter Rückfluss gerührt, anschließend mit 87 mg FcSO<sub>2</sub>Cl (0.31 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 3 d bei 50 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen, filtriert und im FV getrocknet. Eine Analyse des erhaltenen gelben Pulvers deutet auf ein Produkt/Edukt-Gemisch hin. Das gewünschte Produkt konnte mittels ESI-MS nachgewiesen werden (**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 511.9386 (25, ber. für [M-H]<sup>-</sup>: 511.9382)).

#### 4.7.8 2. Versuch der Darstellung von (FcSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>[273]</sup> **115**



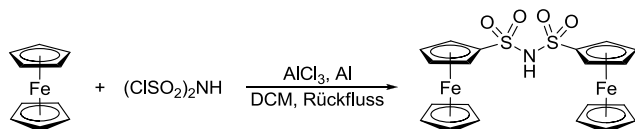
475 mg ((ClSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (2.23 mmol, 1.0 eq) wurden in 6 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und bei 0 °C mit 830 mg FcH (4.46 mmol, 2.0 eq) in 12 mL Et<sub>2</sub>O tropfenweise versetzt. Direkt nach der Zugabe konnte die Bildung eines grünen Niederschlags beobachtet werden. Die Suspension wurde für 2 d bei RT gerührt und anschließend die rote Lösung dekantiert. Das LM wurde im FV entfernt, wobei sich ein grün/schwarzer Feststoff bildete. Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie zeigte das Muster eines monosubstituierten Ferrocens (**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 3.96 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm) und mittels ESI-MS konnte das gewünschte Anion nachgewiesen werden (**ESI-HRMS** (MeOH): neg.: m/z (%) = 511.9385 (50, ber. für [M-H]<sup>-</sup>: 511.9382)). Nach Waschen des Rückstandes mit Pentan und erneuter Analyse wurden im Bereich zwischen 4.00-5.00 ppm weitere Signale beobachtet.

*Anmerkung:* Bei Verwendung von mehr als 2.0 eq FcH oder Durchführung der Reaktion in DCM bzw. Toluol wurde primär Ferrocen zurückgewonnen. Beim Versuch das Produktgemisch säulenchromatographisch (Silicagel; Pentan/EtOAc 10:1) zu reinigen zersetzte sich das Produkt (**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.45 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 4.60 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 4.86 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>) ppm).



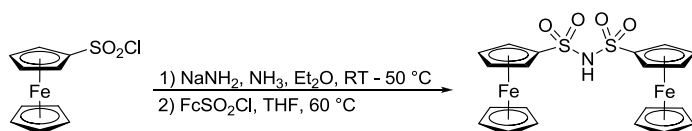
Eine Reaktion in Ac<sub>2</sub>O lieferte ein rotes, stark viskoses Öl welches säulenchromatographisch (Silicagel; Pentan/Essigacetat 10:1) gereinigt wurde. Es wurden 4 Fraktionen erhalten, die jedoch nur nicht identifizierbare Substanzen enthielten.

#### 4.7.9 3. Versuch der Darstellung von (FcSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>[273]</sup> **115**



952 mg FcH (5.12 mmol, 2.0 eq), 820 mg AlCl<sub>3</sub> (6.15 mmol, 2.4 eq) und 138 mg Al-Pulver (5.12 mmol, 2.0 eq) wurden mit 20 mL DCM versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden 545 mg (ClSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (2.56 mmol, 1.0 eq) tropfenweise gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h unter Rückfluss gerührt und anschließend mit 10 mL einer 10%igen Salzsäurelösung gequenchet. Die blaue Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten wässrigen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Extraktion mit Et<sub>2</sub>O (3x 20 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des LM im FV konnte ausschließlich FcH nachgewiesen werden.

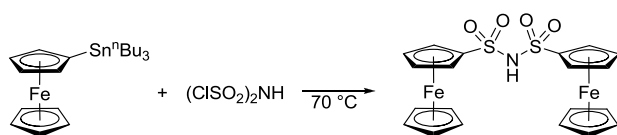
#### 4.7.10 4. Versuch der Darstellung von (FcSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH **115**



In einer PARR-Bombe wurden 452 mg FcSO<sub>2</sub>Cl (1.59 mmol, 1.0 eq) und 186 mg NaNH<sub>2</sub> (4.77 mmol, 3.0 eq) in 35 mL Et<sub>2</sub>O suspendiert. Nun wurden 2.59 g NH<sub>3</sub> (152.2 mmol, 95.7 eq) einkondensiert und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt. Es bildeten sich ein flockiger, ockerfarbener Feststoff und eine leicht orangefarbene Lösung. Die Suspension wurde für 1 h auf 50 °C erhitzt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt. Dieser Rückstand wurde mit 452 mg FcSO<sub>2</sub>Cl (1.59 mmol, 1.0 eq) und 40 mL THF versetzt und die erhaltene Suspension für 5 h bei RT und über Nacht bei 60 °C gerührt. Die erhaltene dunkelrote Lösung wurde im FV eingengt. Eine Analyse mittels NMR-Spektroskopie deutet auf das Edukt hin.

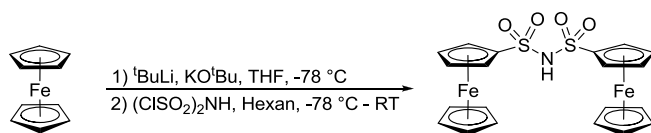
*Anmerkung:* Bei erhöhter Temperatur (150 °C) zersetzen sich die Edukte und bei einer Durchführung unter Normaldruck kann keine Umsetzung beobachtet werden.

#### 4.7.11 5. Versuch der Darstellung von $(\text{FcSO}_2)_2\text{NH}$ <sup>[273]</sup> **115**



197 mg  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$  (0.93 mmol, 1.0 eq) wurden mit 881 mg  $\text{FcSn}^t\text{Bu}_3$  (1.85 mmol, 2.0 eq) versetzt, wobei ein Farbumschlag nach blau beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 70 °C gerührt. Der Rückstand wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und mit einer wässrigen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Eine Analyse mittels ESI-MS zeigte neben zahlreichen Nebenprodukten auch das gewünschte Produkt mit einer Intensität von 10%.

#### 4.7.12 6. Versuch der Darstellung von $(\text{FcSO}_2)_2\text{NH}$ **115**

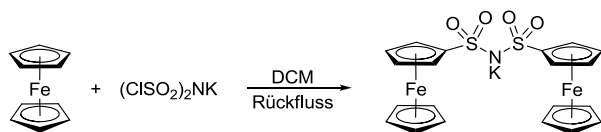


3.23 g  $\text{FcH}$  (17.38 mmol, 3.1 eq) und 195 mg  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (1.74 mmol, 0.3 eq) wurden in THF gelöst und bei -78 °C innerhalb von 30 min mit 18.5 mL  $^t\text{BuLi}$  (1.88M in Hexan, 34.76 mmol, 6.1 eq) versetzt. Die orangefarbene Suspension wurde 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend im FV zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde in Hexan suspendiert und zu einer Suspension von 1.20 g  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$  (5.61 mmol, 1.0 eq) in Hexan bei -78 °C gegeben. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und dabei langsam auf RT erwärmt. Die orangefarbene Suspension wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  gequencht und die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, sowie über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des LM im FV konnte mittels NMR-Spektroskopie nur  $\text{FcCl}$ <sup>[302]</sup> nachgewiesen werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.08 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.27 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.43 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 65.9 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 67.8 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 70.2 (s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 92.2 (s,  $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$ ) ppm.

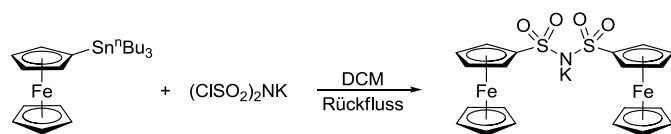
#### 4.7.13 1. Versuch der Darstellung von $(\text{FcSO}_2)_2\text{NK}$



126 mg  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NK}$  (0.50 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL DCM suspendiert und mit 186 mg  $\text{FcH}$  (1.00 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die orangefarbene Suspension wurde über Nacht unter

Rückfluss erhitzt, wobei keine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Bei RT wurde zur Reaktionsmischung 2 mL MeCN gegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Analyse der Reaktionsmischung mittels ESI-MS ergab keine Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produkts.

#### 4.7.14 2. Versuch der Darstellung von $(\text{FcSO}_2)_2\text{NK}$



126 mg  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NK}$  (0.50 mmol, 1.0 eq) wurden in einem Young-Teflon-Kolben in 5 mL DCM suspendiert und mit 478 mg  $\text{FcSn}^n\text{Bu}_3$  (1.01 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die orangefarbene Suspension wurde für 4 h bei 42 °C gerührt. ESI-massenspektrometrisch konnte keine Produktbildung nachgewiesen werden, weshalb das LM im FV entfernt wurde und der Rückstand für 3 h auf 70 °C erhitzt. Die Analyse der Reaktionsmischung mittels ESI-MS zeigte das Produkt in Spuren.

**ESI-HRMS** (MeOH): neg.:  $m/z$  (%) = 511.9388 (<1, ber. für  $[\text{M-H}]^-$ : 511.9382)).



# 5 Literatur

- [1] T.J. Kealy, P.L. Pauson *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [2] a) H. Werner *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6052-6058; b) H. Werner *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6156-6162.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [4] N.G. Connelly, W.E. Geiger *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [5] a) R.B. Woodward, M. Rosenblum, M.C. Whiting *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459; b) Y. Fort, P. Caubère, J.C. Gautier, J.C. Mondet *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 111-113; c) A.F. Cunningham *Organometallics* **1994**, *13*, 2480-2485; d) T.M. Trnka, R.C. Kerber *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 871-873; e) A.C. Bényei, C. Glidewell, P. Lightfoot, B.J.L. Royles, D.M. Smith *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 177-186; f) F.-W. Grevels, A. Kuran, S. Özkar, M. Zora *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 122-126; g) M.D. Vukićević, Z.R. Ratković, A.V. Teodorović, G.S. Stojanović, R.D. Vukićević *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9001-9006; h) D. Hazafy, M. Sobociková, P. Štěpnička, J. Ludvík, M. Kotora *J. Fluorine Chem.* **2003**, *124*, 177-181.
- [6] D. Astruc *Tetrahedron* **1983**, *39*, 4027-4095.
- [7] a) A.K. Diallo, J. Ruiz, D. Astruc *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2635-2637; b) A.K. Diallo, J. Ruiz, D. Astruc *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1913-1920.
- [8] a) J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249; b) B. McCulloch, D.L. Ward, J.D. Woollins, C.H. Brubaker *Organometallics* **1985**, *4*, 1425-1432; c) I.R. Butler, W.R. Cullen, J. Ni, S.J. Rettig *Organometallics* **1985**, *4*, 2196-2201.
- [9] D. Guillaneux, H.B. Kagan *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502-2505.
- [10] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, O.A. Nesmeyanova *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1955**, *100*, 1099-1101.
- [11] J.C. Goeltz, C.P. Kubiak *Organometallics* **2011**, *30*, 3908-3910.
- [12] a) A.N. Nesmeyanov, W.A. Ssasonowa, V.N. Drosd *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2717-2729; b) F.S. Kamounah, J.B. Christensen *J. Chem. Res.* **1997**, 150.
- [13] I.R. Butler, S.B. Wilkes, S.J. McDonald, L.J. Hobson, A. Taralp, C.P. Wilde *Polyhedron* **1993**, *12*, 129-131.
- [14] a) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello *Organometallics* **1999**, *18*, 4325-4336; b) A. González-Cabello, P. Vázquez, T. Torres *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 751-756; c) G. Laus, K. Wurst, W. Stolz, H. Schottenberger *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 229-230; d) E. Magdzinski, P. Gobbo, C.D. Martin, M.S. Workentin, P.J. Ragona *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8425-8432.
- [15] a) M.D. Rausch *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2080-2081; b) M.D. Rausch *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1802-1805; c) E. Neuse, M. Loonat *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 260-263.
- [16] a) M. Sato, T. Ito, I. Motoyama, K.-i. Watanabe, K. Hata *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 1976-1981; b) A. Shafir, M.P. Power, G.D. Whitener, J. Arnold *Organometallics* **2000**, *19*, 3978-3982; c) M.R. an der Heiden, G.D. Frey, H. Plenio *Organometallics* **2004**, *23*, 3548-3551; d) S. Özçubukçu, E. Schmitt, A. Leifert, C. Bolm *Synthesis* **2007**, *2007*, 389-392; e) D. Schaarschmidt, H. Lang *Organometallics* **2010**, *29*, 4196-4198.
- [17] a) C. Imrie, C. Loubser, P. Engelbrecht, C. W. McClelland *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2513-2523; b) L. Strimbu, J. Liu, A.E. Kaifer *Langmuir* **2002**, *19*, 483-485.

- [18] a) S.W. Lehrich, A. Hildebrandt, T. Rüffer, M. Korb, P.J. Low, H. Lang *Organometallics* **2014**; b) Y. Yu, A.D. Bond, P.W. Leonard, U.J. Lorenz, T.V. Timofeeva, K.P.C. Vollhardt, G.D. Whitener, A.A. Yakovenko *Chem. Commun.* **2006**, 2572-2574.
- [19] a) M. Roemer, D. Lentz *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 4875-4878; b) M. Roemer, Y.K. Kang, Y.K. Chung, D. Lentz *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3371-3389.
- [20] a) P. Štěpnička, L. Trojan, J. Kubišta, J. Ludvík *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 291-299; b) D. Osella, C. Nervi, F. Galeotti, G. Cavigliolo, A. Vessièrès, G. Jaouen *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 3289-3298.
- [21] a) Z. Szarka, R. Skoda-Földes, L. Kollár *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 739-741; b) C. Fehér, Á. Kuik, L. Márk, L. Kollár, R. Skoda-Földes *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 4036-4041.
- [22] P. Štěpnička, *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2008**.
- [23] a) G. Bandoli, A. Dolmella *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 161-196; b) S.W. Chien, T.S. Andy Hor, in *Ferrocenes*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2008**, 33-116.
- [24] G.P. Sollott, E. Howard *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4034-4040.
- [25] a) G.P. Sollott, H.E. Mertwoy, S. Portnoy, J.L. Snead *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1090-1092; b) G.P. Sollott, E. Howard *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2451-2452; c) G.P. Sollott, W.R. Peterson Jr *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 491-493; d) G.P. Sollott, W.R. Peterson Jr *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 143-159.
- [26] C.E. Sullivan, W.E. McEwen *Org. Prep. Proced.* **1970**, 2, 157-159.
- [27] G.R. Knox, P.L. Pauson, D. Willison *Organometallics* **1992**, 11, 2930-2933.
- [28] a) N. Kataoka, Q. Shelby, J.P. Stambuli, J.F. Hartwig *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5553-5566; b) K.-i. Fujita, M. Yamashita, F. Puschmann, M.M. Alvarez-Falcon, C.D. Incarvito, J.F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9044-9045; c) O. Oms, T. Jarrosson, L.H. Tong, A. Vaccaro, G. Bernardinelli, A.F. Williams *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5012-5022.
- [29] K.A. Ahrendt, R.G. Bergman, J.A. Ellman *Org. Lett.* **2003**, 5, 1301-1303.
- [30] W.R. Cullen, S.J. Rettig, T.C. Zheng *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 399-409.
- [31] R.C.J. Atkinson, N.J. Long, in *Ferrocenes*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2008**, 1-32.
- [32] a) H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni *Top. Catal.* **2002**, 19, 3-16; b) R. Dorta, D. Broggini, R. Stoop, H. Rüegger, F. Spindler, A. Togni *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 267-278.
- [33] a) H.-U. Blaser *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 17-31; b) H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, M. Thommen *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1240-1250.
- [34] a) R. Gómez Arrayás, J. Adrio, J.C. Carretero *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 7674-7715; b) R. Gómez Arrayás, J. Adrio, J.C. Carretero *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7836-7878.
- [35] a) C. Imrie, T.A. Modro, P.H. Van Rooyen *Polyhedron* **1994**, 13, 1677-1682; b) B.D. Swartz, C. Nataro *Organometallics* **2005**, 24, 2447-2451.
- [36] M. Sato, I. Motoyama, K. Hata *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 812-815.
- [37] T.J. Peckham, A.J. Lough, I. Manners *Organometallics* **1999**, 18, 1030-1040.
- [38] a) F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 333-355; b) E.M. Barranco, M.C. Gimeno, A. Laguna *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 60-65; c) R.M. Bellabarba, G.P. Clancy, P.T. Gomes, A.M. Martins, L.H. Rees, M.L.H. Green *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 93-112.
- [39] a) C. Imrie, T.A. Modro, C.C.P. Wagener *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1379-1382; b) P.D. Beer, C. Blackburn, J.F. McAleer, H. Sikanyika *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 378-381; c) J.D. Carr, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, M.E. Light, E.L. Munro, J.H.R. Tucker, J. Westwood *Organometallics* **2000**, 19, 3312-3315; d) K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, Y.S. Wen *Organometallics* **2000**, 19, 1008-1012; e) L. Cuffe, R.D.A. Hudson, J.F. Gallagher, S. Jennings, C.J. McAdam, R.B.T. Connelly, A.R. Manning, B.H. Robinson, J. Simpson *Organometallics* **2005**, 24, 2051-2060.
- [40] a) G.A. Burley, A.G. Avent, I.V. Gol'dt, P.B. Hitchcock, H. Al-Matar, D. Paolucci, F. Paolucci, P.W. Fowler, A. Soncini, J.M. Street, R. Taylor *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 319-

- 329; b) X.-C. Wang, Y.-P. Tian, Y.-H. Kan, C.-Y. Zuo, J.-Y. Wu, B.-K. Jin, H.-P. Zhou, J.-X. Yang, S.-Y. Zhang, X.-T. Tao, M.-H. Jiang *Dalton Trans.* **2009**, 4096-4103; c) Y. Gong, W. Qiu, F. Yang, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang *Chin. J. Chem.* **2009**, 27, 1515-1522; d) D. Courtney, C. John McAdam, A.R. Manning, H. Müller-Bunz, Y. Ortin, J. Simpson *J. Organomet. Chem.* **2012**, 705, 7-22.
- [41] J. Yin, G.-A. Yu, H. Tu, S.H. Liu *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 869-873.
- [42] a) P. Yuan, S.H. Liu, W. Xiong, J. Yin, G.-a. Yu, H.Y. Sung, I.D. Williams, G. Jia *Organometallics* **2005**, 24, 1452-1457; b) Y. Li, M. Josowicz, L.M. Tolbert *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10374-10382.
- [43] a) M.L.H. Green, S.R. Marder, M.E. Thompson, J.A. Bandy, D. Bloor, P.V. Kolinsky, R.J. Jones *Nature* **1987**, 330, 360-362; b) Adrian J. Moore, A. Chesney, Martin R. Bryce, Andrei S. Batsanov, Janet F. Kelly, Judith A.K. Howard, Igor F. Perepichka, Dmitrii F. Perepichka, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, R. Mazor, V. Khodorkovsky *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2671-2687; c) R.D.A. Hudson, I. Asselberghs, K. Clays, L.P. Cuffe, J.F. Gallagher, A.R. Manning, A. Persoons, K. Wostyn *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 435-444; d) N. Tsuboya, M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2701-2705; e) N. Tsuboya, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 511-513; f) A.-L. Roy, M. Chavarot, É. Rose, F. Rose-Munch, A.-J. Attias, D. Kréher, J.-L. Fave, C. Kamierszky *C. R. Chim.* **2005**, 8, 1256-1261.
- [44] Y.W. Huang, N.Y. Fu *Chin. Chem. Lett.* **2011**, 22, 1301-1304.
- [45] J.E.F. Weaver, D. Breadner, F. Deng, B. Ramjee, P.J. Ragogna, R.W. Murray *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 19379-19385.
- [46] P. Wasserscheid *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 52-63.
- [47] a) P. Walden *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 8, 405-422; b) S. Sugden, H. Wilkins *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- [48] a) J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263-1264; b) D. Appleby, C.L. Hussey, K.R. Seddon, J.E. Turp *Nature* **1986**, 323, 614-616.
- [49] a) J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967; b) J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko *Supramol. Chem.* **1993**, 1, 191-193.
- [50] B. Clare, A. Sirwardana, D.R. MacFarlane, in *Topics in Current Chemistry: Ionic Liquids* (Ed.: B. Kirchner), Springer Berlin, **2010**, 290, 1-40.
- [51] a) P. Wasserscheid, W. Keim *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3772-3789; b) P. Wasserscheid, W. Keim *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945.
- [52] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid *Chem. Commun.* **2001**, 2494-2495.
- [53] a) C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu *Chem. Commun.* **2001**, 2244-2245; b) F. Zhou, Y. Liang, W. Liu *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2590-2599.
- [54] a) R.P. Singh, R.D. Verma, D.T. Meshri, J.M. Shreeve *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3584-3601; b) R.P. Singh, R.D. Verma, D.T. Meshri, J.M. Shreeve *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3664-3682.
- [55] M. Pucheault, M. Vaultier, in *Topics in Current Chemistry: Ionic Liquids* (Ed.: B. Kirchner), Springer Berlin, **2009**, 290, 83-126.
- [56] T.L. Greaves, C.J. Drummond *Chem. Rev.* **2007**, 108, 206-237.
- [57] a) A.R. Hajipour, F. Rafiee *J. Iran. Chem. Soc.* **2009**, 6, 647-678; b) Z.-Z. Yang, L.-N. He, C.-X. Miao, S. Chanfreau *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2233-2240.
- [58] a) H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2773-2779; b) X. Han, D.W. Armstrong *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1079-1086; c) A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch *J. Chromatogr. A* **2008**, 1184, 6-18; d) C.F. Poole, S.K. Poole *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 2268-2286.
- [59] a) J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7315-7320; b) J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6366-

- 6374; c) J. Huang, A. R  sager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann *Chem. Commun.* **2006**, 4027-4029; d) M. Stricker, *Dissertation*, Philipps-Universit  t Marburg, **2011**.
- [60] a) M. Hasib-ur-Rahman, M. Siaj, F. Larachi *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 313-322; b) F. Karadas, M. Atilhan, S. Aparicio *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5817-5828; c) J.F. Brennecke, B.E. Gurkan *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3459-3464.
- [61] a) W. Wang, R. Balasubramanian, R.W. Murray *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18207-18216; b) O. Fontaine, C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Tripp  , C. Fave, J.C. Lacroix, P. Hapiot, H.N. Randriamahazaka *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *632*, 88-96; c) J.C. Forgie, S. El Khakani, D.D. MacNeil, D. Rochefort *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7713-7721.
- [62] a) V.K. Thorsm  lle, G. Rothenberger, D. Topgaard, J.C. Brauer, D.-B. Kuang, S.M. Zakeeruddin, B. Lindman, M. Gr  tzel, J.-E. Moser *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 145-149; b) S.D. Cho, J.K. Im, H.-K. Kim, H.S. Kim, H.S. Park *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6381-6383; c) V.K. Thorsm  lle, J.C. Brauer, S.M. Zakeeruddin, M. Gr  tzel, J.-E. Moser *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7989-7992; d) V.K. Thorsm  lle, D. Topgaard, J.C. Brauer, S.M. Zakeeruddin, B. Lindman, M. Gr  tzel, J.-E. Moser *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 781-784.
- [63] J.C. Forgie, D. Rochefort *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12035-12038.
- [64] E. Dinda, M.H. Rashid, M. Biswas, T.K. Mandal *Langmuir* **2010**, *26*, 17568-17580.
- [65] a) A.B. Bourlinos, K. Raman, R. Herrera, Q. Zhang, L.A. Archer, E.P. Giannelis *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15358-15359; b) P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, M.L. Dietz *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4685-4692; c) P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, M.L. Dietz *Dalton Trans.* **2007**, 529-531.
- [66] a) J. Langmaier, Z. Samec *Electrochim. Acta* **2011**, *58*, 606-613; b) J. Langmaier, A. Troj  nek, Z. Samec *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1333-1335.
- [67] J. Heck, M. Dede, in *Ferrocenes*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2008**, 319-392.
- [68] B. Bildstein *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 369-394.
- [69] a) B. Chamiot, C. Rizzi, L. Gaillon, J. Sirieix-Pl  net, J. Leli  vre *Langmuir* **2009**, *25*, 1311-1315; b) Y. Gao, B. Twamley, J.M. Shreeve *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3406-3412; c) R. Balasubramanian, W. Wang, R.W. Murray *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9994-9995; d) Y. Miura, F. Shimizu, T. Mochida *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10032-10040; e) J.-L. Thomas, J. Howarth, K. Hanlon, D. McGuirk *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 413-416; f) V.O. Nyamori, M. Gumede, M.D. Bala *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1126-1132.
- [70] a) T. Inagaki, T. Mochida *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 572-573; b) Y. Funasako, T. Inagaki, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8317-8327.
- [71] a) A. Chakraborty, T. Inagaki, M. Banno, T. Mochida, K. Tominaga *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1313-1319; b) T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6795-6804.
- [72] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A.B. Holmes, N.W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia *Nature Chem.* **2011**, *3*, 213-217.
- [73] M. Gr  tzel *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- [74] B. O'Regan, M. Gr  tzel *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [75] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
- [76] a) C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Gr  tzel, C.-G. Wu, S.M. Zakeeruddin, M. Gr  tzel *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103-3109; b) W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915-1925; c) Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang *ACS Nano* **2010**, *4*, 6032-6038.
- [77] a) M. Subramannia, V.K. Pillai *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5858-5870; b) J. Chen, B. Lim, E.P. Lee, Y. Xia *Nano Today* **2009**, *4*, 81-95; c) T.-L. Hsieh, H.-W. Chen, C.-W. Kung, C.-C. Wang, R. Vittal, K.-C. Ho *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5550-5559.



- [78] a) D. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, K. Furuta, H. Minoura *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1228-1234; b) S. Ito, N.-L.C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, P. Pechy, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel *Chem. Commun.* **2006**, 4004-4006; c) S.I. Cha, Y. Kim, K.H. Hwang, Y.-J. Shin, S.H. Seo, D.Y. Lee *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6071-6075.
- [79] a) S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2419-2425; b) M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, V. Loddo *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 838-844.
- [80] a) G. Li, C.P. Richter, R.L. Milot, L. Cai, C.A. Schmuttenmaer, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, V.S. Batista *Dalton Trans.* **2009**, 10078-10085; b) J.-K. Lee, M. Yang *Mater. Sci. Eng., B* **2011**, *176*, 1142-1160.
- [81] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087-4108.
- [82] a) J.-H. Lee, N.-G. Park, Y.-J. Shin *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 179-183; b) R. Bhattacharjee, I.-M. Hung *ECS Solid State Lett.* **2013**, *2*, Q101-Q104.
- [83] a) F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Rühle, D. Cahen *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6347-6352; b) J.Z. Ou, R.A. Rani, M.-H. Ham, M.R. Field, Y. Zhang, H. Zheng, P. Reece, S. Zhuikov, S. Sriram, M. Bhaskaran, R.B. Kaner, K. Kalantar-zadeh *ACS Nano* **2012**, *6*, 4045-4053.
- [84] a) J. Bandara, H.C. Weerasinghe *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *88*, 341-350; b) I. Hod, M. Shalom, Z. Tachan, S. Rühle, A. Zaban *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10015-10018.
- [85] a) B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y. Wu *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4162-4163; b) T. Lana-Villarreal, G. Boschloo, A. Hagfeldt *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5549-5556; c) D.W. Kim, S.S. Shin, I.S. Cho, S. Lee, D.H. Kim, C.W. Lee, H.S. Jung, K.S. Hong *Nanoscale* **2012**, *4*, 557-562.
- [86] a) A. Hagfeldt, M. Grätzel *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68; b) R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 289-301.
- [87] a) Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301; b) X. Chen, S.S. Mao *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891-2959.
- [88] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343-1361.
- [89] a) A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bäuerle *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499; b) A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bäuerle *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536.
- [90] L. Spiccia, G.B. Deacon, C.M. Kepert *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1329-1341.
- [91] a) G.M. Hasselmann, G.J. Meyer *Z. Phys. Chem.* **1999**, *212*, 39-44; b) T.-T. Zhang, J. Jia, H.-S. Wu *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1-8.
- [92] a) P.M. Jayaweera, S.S. Palayangoda, K. Tennakone *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *140*, 173-177; b) S. Ferrere *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 79-92.
- [93] a) D. Kuciauskas, M.S. Freund, H.B. Gray, J.R. Winkler, N.S. Lewis *J. Phys. Chem. B* **2000**, *105*, 392-403; b) R. Argazzi, G. Larramona, C. Contado, C.A. Bignozzi *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 15-21.
- [94] a) A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, G. Fujihashi *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5371-5380; b) E.A.M. Geary, L.J. Yellowlees, L.A. Jack, I.D.H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J.R. Durrant, N. Robertson *Inorg. Chem.* **2004**, *44*, 242-250; c) E.A.M. Geary, K.L. McCall, A. Turner, P.R. Murray, E.J.L. McInnes, L.A. Jack, L.J. Yellowlees, N. Robertson *Dalton Trans.* **2008**, 3701-3708.
- [95] a) N. Alonso-Vante, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1649-1654; b) S. Sakaki, T. Kuroki, T. Hamada *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 840-842; c) T. Bessho, E.C. Constable, M. Grätzel, A. Hernandez Redondo, C.E. Housecroft, W. Kylberg, M.K. Nazeeruddin, M. Neuburger, S. Schaffner *Chem. Commun.* **2008**, 3717-3719.
- [96] a) S. Cherian, C.C. Wamser *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3624-3629; b) F. Fungo, L.A. Otero, L. Sereno, J.J. Silber, E.N. Durantini *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 645-650.

- [97] a) B.C. O'Regan, I. López-Duarte, M.V. Martínez-Díaz, A. Forneli, J. Albero, A. Morandeira, E. Palomares, T. Torres, J.R. Durrant *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2906-2907; b) L. Macor, F. Fungo, T. Tempesti, E.N. Durantini, L. Otero, E.M. Barea, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 529-534.
- [98] M.G. Walter, A.B. Rudine, C.C. Wamser *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759-792.
- [99] a) N. Robertson *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345; b) N. Robertson *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398-2405.
- [100] a) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa *J. Phys. Chem. B* **2002**, *107*, 597-606; b) K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783-785; c) Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17011-17017.
- [101] a) D. Kim, M.-S. Kang, K. Song, S.O. Kang, J. Ko *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10417-10424; b) D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1923-1927; c) D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1949-1953; d) T. Dentani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura, M. Matsui *New J. Chem.* **2009**, *33*, 93-101.
- [102] a) M. Liang, W. Xu, F. Cai, P. Chen, B. Peng, J. Chen, Z. Li *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4465-4472; b) W. Xu, J. Pei, J. Shi, S. Peng, J. Chen *J. Power Sources* **2008**, *183*, 792-798; c) G. Li, K.-J. Jiang, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11591-11599; d) R. Li, X. Lv, D. Shi, D. Zhou, Y. Cheng, G. Zhang, P. Wang *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7469-7479; e) F. Zhang, Y.-h. Luo, J.-s. Song, X.-z. Guo, W.-l. Liu, C.-p. Ma, Y. Huang, M.-f. Ge, Z. Bo, Q.-B. Meng *Dyes Pigm.* **2009**, *81*, 224-230.
- [103] a) R. Chen, X. Yang, H. Tian, L. Sun *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *189*, 295-300; b) R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007-4015.
- [104] a) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *64*, 115-134; b) S. Hattori, T. Hasobe, K. Ohkubo, Y. Urano, N. Umezawa, T. Nagano, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15200-15205; c) H. Tian, X. Yang, R. Chen, A. Hagfeldt, L. Sun *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 674-677.
- [105] a) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993-4003; b) D. Kim, J.K. Lee, S.O. Kang, J. Ko *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1913-1922; c) Y. Ooyama, Y. Shimada, A. Ishii, G. Ito, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *203*, 177-185.
- [106] a) T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N.A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806-1812; b) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246-252.
- [107] a) W. Zhao, Y. Jun Hou, X. Song Wang, B. Wen Zhang, Y. Cao, R. Yang, W. Bo Wang, X. Rui Xiao *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *58*, 173-183; b) S. Alex, U. Santhosh, S. Das *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *172*, 63-71; c) D. Rocca, R. Gebauer, F. De Angelis, M.K. Nazeeruddin, S. Baroni *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 49-53.
- [108] a) T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen, A. Hagfeldt *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15137-15140; b) Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1971-1974; c) C. Zafer, M. Kus, G. Turkmen, H. Dincalp, S. Demic, B. Kuban, Y. Teoman, S. Icli *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 427-431; d) J. Fortage, M. Séverac, C. Houarnier-Rassin, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *197*, 156-169.
- [109] a) S. Tan, J. Zhai, H. Fang, T. Jiu, J. Ge, Y. Li, L. Jiang, D. Zhu *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6272-6276; b) K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, K. Kawabuchi, S. Kajihara, Y. Harima *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 592-593.

- [110] a) T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida *Chem. Commun.* **2003**, 3036-3037; b) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218-12219; c) S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, L.-M. Yang *Chem. Commun.* **2006**, 2792-2794.
- [111] a) B. O'Regan, D.T. Schwartz *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1349-1354; b) J.W. Lee, T.Y. Kim, H.S. Ko, S. Han, S.-H. Lee, K.H. Park *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *126*, 76-80.
- [112] C.-P. Lee, P.-Y. Chen, K.-C. Ho, in *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* (Ed.: A. Kokorin), InTech, **2011**, 631-656.
- [113] a) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *70*, 151-161; b) J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, P. Li *J. Power Sources* **2007**, *173*, 585-591.
- [114] Y. Wang *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1167-1175.
- [115] a) X. Yin, W. Tan, J. Zhang, Y. Weng, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, Y. Lin *Colloids Surf., A* **2008**, *326*, 42-47; b) T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, P.P. Lainé, I. Ciofini *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8005-8013.
- [116] a) P. Rajakumar, K. Visalakshi, S. Ganesan, P. Maruthamuthu, S. Suthanthiraraj *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 1811-1818; b) A.M. Asaduzzaman, G. Schreckenbach *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14609-14618.
- [117] a) S. Zhang, X. Yang, K. Zhang, H. Chen, M. Yanagida, L. Han *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19310-19313; b) X. Yin, H. Zhao, L. Chen, W. Tan, J. Zhang, Y. Weng, Z. Shuai, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, Y. Lin *Surf. Interface Anal.* **2007**, *39*, 809-816.
- [118] a) J. Li, W. Wu, J. Yang, J. Tang, Y. Long, J. Hua *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 699-706; b) S. Buhbut, J.N. Clifford, M. Kosa, A.Y. Anderson, M. Shalom, D.T. Major, E. Palomares, A. Zaban *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3046-3053.
- [119] a) H. Kusama, Y. Konishi, H. Sugihara, H. Arakawa *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *80*, 167-179; b) H. Kusama, H. Arakawa *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 87-99; c) H. Kusama, H. Arakawa *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *160*, 171-179; d) H. Kusama, H. Arakawa *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 441-448; e) H. Kusama, H. Arakawa *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *165*, 157-163; f) H. Kusama, H. Arakawa *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 333-344; g) H. Kusama, H. Arakawa *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82*, 457-465.
- [120] a) R.A. Marcus *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155-196; b) R.A. Marcus, N. Sutin *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265-322.
- [121] a) M. Grätzel *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798; b) A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609-1611.
- [122] a) D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemoles, I. Riess *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2053-2059; b) F. Pichot, B.A. Gregg *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6-10.
- [123] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638-L640.
- [124] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374-4381.
- [125] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporte, I. Ciofini *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14710-14719.
- [126] G. Boschloo, A. Hagfeldt *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819-1826.
- [127] a) G. Oskam, B.V. Bergeron, G.J. Meyer, P.C. Searson *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6867-6873; b) P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7164-7165; c) B.V. Bergeron, A. Marton, G. Oskam, G.J. Meyer *J. Phys. Chem. B* **2004**, *109*, 937-943.
- [128] T. Stergiopoulos, P. Falaras *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 616-627.
- [129] a) H. Tian, L. Sun *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10592-10601; b) T.W. Hamann, J.W. Ondersma *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 370-381.
- [130] a) F. Kato, N. Hayashi, T. Murakami, C. Okumura, K. Oyaizu, H. Nishide *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 464-465; b) J. Lee, C. Lee, Y. Lee, K. Cho, J. Choi, J.-K. Park *J. Solid State*

- Electrochem.* **2012**, *16*, 657-663; c) Z. Zhang, P. Chen, T.N. Murakami, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 341-346.
- [131] a) H. Nusbaumer, J.-E. Moser, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461-10464; b) S.A. Sapp, C.M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C.A. Bignozzi *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215-11222; c) S. Ahmad, T. Bessho, F. Kessler, E. Baranoff, J. Frey, C. Yi, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10631-10639; d) T.W. Hamann *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3111-3115.
- [132] J. Sun, D.M. Stanbury *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1257-1263.
- [133] R.M. Penner, M.J. Heben, T.L. Longin, N.S. Lewis *Science* **1990**, *250*, 1118-1121.
- [134] B.A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C.L. Fields *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1422-1429.
- [135] T.W. Hamann, O.K. Farha, J.T. Hupp *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19756-19764.
- [136] S.M. Feldt, U.B. Cappel, E.M.J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10551-10558.
- [137] T. Daeneke, A.J. Mozer, T.-H. Kwon, N.W. Duffy, A.B. Holmes, U. Bach, L. Spiccia *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7090-7099.
- [138] S. Sönmezoglu, C. Akyürek, S. Akin *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45*, 425101.
- [139] C. Imrie, T.A. Modro, E.R. Rohwer, C.C.P. Wagener *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5643-5649.
- [140] R.E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J.S. Wilkes *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2536-2542.
- [141] C. Baillie, L. Zhang, J. Xiao *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7779-7782.
- [142] S. Parveen, P. Kilian, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins *Dalton Trans.* **2006**, 2586-2590.
- [143] W. Voskuil, J.F. Arens *Org. Synth.* **1968**, *48*, 47.
- [144] A.A. Naiini, Y. Han, M. Akinc, J.G. Verkade *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5394-5395.
- [145] a) S.A. Butter, J. Chatt, E.R. Wonchoba, G.W. Parshall *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 185-191; b) G.W. Parshall, R.C. Stocks, L.D. Quin *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 191-193; c) K. Furusawa, M. Sekine, T. Hata *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1711-1716.
- [146] N.G. Feshchenko, N.D. Gomelya, A.G. Matyusha *Zh. Obshch. Khim.* **1982** *52*, 222-223.
- [147] W.-W. du Mont, F. Ruthe *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 101-133.
- [148] a) W. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 1776-1778; b) K.M. Doxsee, E.M. Hanawalt, T.J.R. Weakley *Acta Crystallogr., Sect. C* **1992**, *48*, 1288-1290; c) R.R. Holmes, J.M. Holmes, R.O. Day, K.C. Kumara Swamy, V. Chandrasekhar *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 153-169.
- [149] a) S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, G. M. Thompson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4823-4828; b) S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, J. M. Sheffield *Chem. Commun.* **1998**, 921-922.
- [150] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, I. Mushtaq, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3815-3818.
- [151] a) W.-W. du Mont, M. Bätcher, S. Pohl, W. Saak *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 912-913; b) W.-W. du Mont, M. Bätcher, S. Pohl, W. Saak *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 945-947; c) W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, G. M. Thompson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2795-2798; d) F. Ruthe, P.G. Jones, W.-W. du Mont, P. Deplano, M.L. Mercuri *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1105-1111; e) R.G. Pritchard, L. Moreland *Acta Crystallogr., Sect. C* **2006**, *62*, o656-o658; f) F.B. Alhanash, N.A. Barnes, S.M. Godfrey, P.A. Hurst, A. Hutchinson, R.Z. Khan, R.G. Pritchard *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7708-7728.
- [152] a) S.M. Godfrey, D.G. Kelly, C.A. McAuliffe, A.G. Mackie, R.G. Pritchard, S.M. Watson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1163-1164; b) W.-W. du Mont, V. Stenzel, J. Jeske, P.G. Jones, A. Sebald, S. Pohl, W. Saak, M. Baetcher *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1502-1505; c) S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1919-1924; d) N.A. Barnes, S.M. Godfrey, R.T.A. Halton, I. Mushtaq, R.G. Pritchard *Dalton Trans.* **2006**, 4795-4804; e) N.A. Barnes, K.R. Flower, S.A. Fyyaz, S.M. Godfrey, A.T. McGown, P.J. Miles, R.G. Pritchard, J.E. Warren *CrystEngComm* **2010**, *12*,

- 784-794; f) N.A. Barnes, K.R. Flower, S.M. Godfrey, P.A. Hurst, R.Z. Khan, R.G. Pritchard *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4240-4251; g) N.A. Barnes, S.M. Godfrey, R.Z. Khan, A. Pierce, R.G. Pritchard *Polyhedron* **2012**, *35*, 31-46.
- [153] a) W. Kuchen, H. Buchwald *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2871-2877; b) K. Issleib, W. Seidel *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2681-2694.
- [154] D.J. Berg, R.A. Andersen, A. Zalkin *Organometallics* **1988**, *7*, 1858-1863.
- [155] S.S. Chitnis, E. MacDonald, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, R. McDonald *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7359-7361.
- [156] M. Gruber, P.G. Jones, R. Schmutzler *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1313-1317.
- [157] V.D. Romanenko, V.I. Tovstenko, L.N. Markovski *Synthesis* **1980**, *1980*, 823-825.
- [158] J.J. Weigand, S.D. Riegel, N. Burford, A. Decken *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7969-7976.
- [159] a) S.N. Dutta, M.M. Woolfson *Acta Crystallographica* **1961**, *14*, 178-185; b) R. Sillanpaa, O. Ergin, S. Celebi *Acta Crystallogr., Sect. C* **1993**, *49*, 767-768; c) K. Eichele, G. Wu, R.E. Wasylshen, J.F. Britten *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1030-1037.
- [160] a) R. Richter, J. Kaiser, J. Sieler, H. Hartung, C. Peter *Acta Crystallogr., Sect. B* **1977**, *33*, 1887-1892; b) K. Spannhoff, N. Kuhl, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17836-17842.
- [161] M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [162] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., Oxford University Press, London, **1975**, 326-376.
- [163] G. Peters *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2198-2201.
- [164] a) S.G. Baxter, R.L. Collins, A.H. Cowley, S.F. Sena *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3475-3479; b) N. Burford, T.S. Cameron, D.J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu *Organometallics* **1997**, *16*, 4712-4717; c) N. Burford, P.J. Ragona, R. McDonald, M.J. Ferguson *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404-14410; d) Y.-y. Carpenter, N. Burford, M.D. Lumsden, R. McDonald *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3342-3353.
- [165] a) S.F. Spangenberg, H.H. Sisler *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1006-1010; b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W.S. Sheldrick *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1447-1448; c) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W.S. Sheldrick *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 226-227; d) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W.S. Sheldrick *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214-215.
- [166] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, H. Schumann *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3017-3024.
- [167] a) N. Burford, C.A. Dyker, A. Decken *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2364-2367; b) N. Burford, C.A. Dyker, A. Decken *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2416-2419.
- [168] N. Burford, T.S. Cameron, P.J. Ragona, E. Ocando-Mavarez, M. Gee, R. McDonald, R.E. Wasylshen *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7947-7948.
- [169] T. Li, A.J. Lough, R.H. Morris *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3796-3803.
- [170] L.s.T. Mika, L.s. Orha, N. Farkas, I.n.T. Horvath *Organometallics* **2009**, *28*, 1593-1596.
- [171] N.C. Abacılar, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [172] S.E. Johnson, C.B. Knobler *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *115*, 227-240.
- [173] S. Scholz, M. Scheibitz, F. Schödel, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3323-3329.
- [174] a) E. Ortega, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *18*, 3769-3774; b) J.H. Brownie, M.C. Baird *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2812-2817.
- [175] a) I.E. Nifant'ev, A.A. Borichenko, L.F. Manzhukova, E.E. Nifant'ev *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *68*, 99-106; b) R. Pietschnig, E. Niecke *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 605-608.
- [176] a) R.R. Holmes *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *12*, 266-275; b) E.R. Alton, R.G. Montemayor, R.W. Parry *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2267-2270.

- [177] a) C. Loschen, K. Voigt, J. Frunzke, A. Diefenbach, M. Diedenhofen, G. Frenking *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1294-1304; b) F. Bessac, G. Frenking *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6956-6964.
- [178] a) Z.-W. Wang, L.-S. Wang *Appl. Catal., A* **2004**, 262, 101-104; b) Y.-Y. Wu, L.-S. Wang, Z.-W. Wang *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, 180, 2667-2677.
- [179] K.A. Petrov, S.V. Agafonov, V.P. Pokatun, V.M. Chizhov *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, 57, 299-302.
- [180] a) R.T. Boéré, J.D. Masuda *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1607-1617; b) V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, R. Boomishankar, G. Anantharaman *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3344-3351; c) D.G. Yakhvarov, E. Hey-Hawkins, R.M. Kagiroy, Y.H. Budnikova, Y.S. Ganushevich, O.G. Sinyashin *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 935-942; d) J. Möbus, Q. Bonnin, K. Ueda, R. Fröhlich, K. Itami, G. Kehr, G. Erker *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 1954-1957; e) J. Möbus, Q. Bonnin, K. Ueda, R. Fröhlich, K. Itami, G. Kehr, G. Erker *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1990-1993.
- [181] a) M. Yoshifuji, S. Ito, K. Toyota, M. Yasunami *Heteroat. Chem.* **1996**, 7, 23-27; b) K. Toyota, Y. Matsushita, N. Shinohara, M. Yoshifuji *Heteroat. Chem.* **2001**, 12, 418-423; c) A.A. Diaz, J.D. Young, M.A. Khan, R.J. Wehmschulte *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5568-5575; d) A.H. Cowley, N.C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirchner, M. Schmidt, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 235-240; e) B. Buster, A.A. Diaz, T. Graham, R. Khan, M.A. Khan, D.R. Powell, R.J. Wehmschulte *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 3465-3474.
- [182] a) T. Weil, B. Prijs, H. Erlenmeyer *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 1412-1413; b) T. Weil, B. Prijs, H. Erlenmeyer *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 1314-1319.
- [183] R.T. Boéré, J.D. Masuda, P. Tran *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5585-5591.
- [184] a) H. Shechter, J.F. Helling *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1034-1037; b) J. Rajput, J.R. Moss, A.T. Hutton, D.T. Hendricks, C.E. Arendse, C. Imrie *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1553-1568.
- [185] a) M. Buchmeiser, H. Schottenberger *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 223-230; b) H. Schottenberger, M. Buchmeiser, J. Polin, K.E. Schwarzhans *Z. Naturforsch.* **1993**, B48, 1524-1532.
- [186] a) A.N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, V.A. Sazonova, S.K. Moiseev *J. Organomet. Chem.* **1980**, 185, C6-C8; b) N.N. Meleshonkova, S.P. Minh, S.K. Moiseev *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, 57, 2606-2612.
- [187] a) Y. Yu, A.D. Bond, P.W. Leonard, K.P.C. Vollhardt, G.D. Whitener *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1794-1799; b) Y. Yu, A.D. Bond, P.W. Leonard, K.P.C. Vollhardt, G.D. Whitener *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1826-1831; c) M.J. Eichberg, B. Kayser, P.W. Leonard, O.Š. Miljanić, T.V. Timofeeva, K.P.C. Vollhardt, G.D. Whitener, A. Yakovenko, Y. Yu *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 369, 32-39.
- [188] a) M.E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H.H. Brintzinger, A.M. Gilbert, T.J. Katz *Organometallics* **1992**, 11, 3600-3607; b) B.M. Foxman, M. Rosenblum, V. Sokolov, N. Khrushchova *Organometallics* **1993**, 12, 4805-4809.
- [189] a) P. von Ragué Schleyer, A.J. Kos *Tetrahedron* **1983**, 39, 1141-1150; b) A.E. Reed, P.v.R. Schleyer *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434-1445.
- [190] a) S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins *Dalton Trans.* **2007**, 1377-1382; b) C. Limburg, P. Lönnecke, S. Gómez-Ruiz, E. Hey-Hawkins *Organometallics* **2010**, 29, 5427-5434.
- [191] a) R.J. Wehmschulte, M.A. Khan, S.I. Hossain *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2756-2762; b) C. Overländer, J.J. Tirrée, M. Nieger, E. Niecke, C. Moser, S. Spirk, R. Pietschnig *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 46-48; c) S. Greenberg, D.W. Stephan *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8623-8631.
- [192] C. Moser, A. Orthaber, M. Nieger, F. Belaj, R. Pietschnig *Dalton Trans.* **2006**, 3879-3885.

- [193] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.o.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes *J. Phys. Chem. A* **2009**, *114*, 3744-3749.
- [194] P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1184-1199.
- [195] S. Singh, D.D. DesMarteau *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2982-2985.
- [196] a) P.J. DeChristopher, J.P. Adamek, G.D. Lyon, S.A. Klein, R.J. Baumgarten *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3525-3532; b) A. Greenfield, C. Grosanu *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6300-6303; c) R. Arvai, F. Toulgoat, B.R. Langlois, J.-Y. Sanchez, M. Médebielle *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5361-5368.
- [197] J. Zhang, G.R. Martin, D.D. DesMarteau *Chem. Commun.* **2003**, 2334-2335.
- [198] T. Bergholz, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [199] S. Schaltin, N.R. Brooks, L. Stappers, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, J. Fransaer *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1706-1715.
- [200] R. Müller *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *142*, 130-132.
- [201] N.N. Chipanina, L.V. Sherstyannikova, V.K. Turchaninov, B.A. Shainyan *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1538-1542.
- [202] D. Szabó, J. Mohl, A.-M. Bálint, A. Bodor, J. Rábai *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1496-1504.
- [203] W.S. Lee, K.B. Park, *PCT Int. Appl.*, **2007**, WO2007091817A1.
- [204] F. Ramirez, S. Levy *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488-489.
- [205] R. Möckel, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [206] Q. Dabirmanesh, R.M.G. Roberts *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, C28-C29.
- [207] a) K.A. Rufanov, B. Ziemer, M. Hummert, S. Schutte *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4759-4763; b) J.H. Brownie, M.C. Baird, H. Schmider *Organometallics* **2007**, *26*, 1433-1443; c) C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3117-3124; d) C. Lichtenberg, N.S. Hillesheim, M. Elfferding, B. Oelkers, J. Sundermeyer *Organometallics* **2012**, *31*, 4259-4266.
- [208] A.R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4157-4165.
- [209] a) F. Mathey, J.P. Lampin *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690; b) B. Deschamps, F. Mathey *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *17*, 317-323; c) R. Broussier, S. Ninoreille, C. Legrand, B. Gautheron *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 55-60; d) C. Lichtenberg, M. Elfferding, L. Finger, J. Sundermeyer *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2000-2006.
- [210] L. Horner, G. Mummmenthey, H. Moser, P. Beck *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2782-2788.
- [211] J.L. Dutton, R. Tabeshi, M.C. Jennings, A.J. Lough, P.J. Ragona *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8594-8602.
- [212] a) D.B. Denney, F.J. Gross *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3710-3711; b) V.I. Dmitriev, B.V. Timokhin, A.V. Kalabina *Zh. Obsch. Khim.* **1979**, *49*, 2205-2213.
- [213] a) N. Neureiter *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2044-2046; b) R. Breslow, J.M. Hoffman Jr, C. Perchonock *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 3723-3726; c) M. Arthurs, H.K. Al-Daffaee, J. Haslop, G. Kubal, M.D. Pearson, P. Thatcher, E. Curzon *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2615-2619; d) V.I. Minkin, I.E. Mikhailov, G.A. Dushenko, J.A. Yudilevich, R.M. Minyaev, A. Zschunke, K. Mögge *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, *4*, 31-47.
- [214] N.J.R. van Eikema Hommes, T. Clark *J. Mol. Model.* **2005**, *11*, 175-185.
- [215] P. Jutzi, C. Müller, A. Stämmeler, H.-G. Stämmeler *Organometallics* **2000**, *19*, 1442-1444.
- [216] a) Z.-i. Yoshida, S. Yoneda, T. Yato, M. Hazama *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 873-876; b) H. Zhang, L. Feng, L. Gong, L. Wu, G. He, T. Wen, F. Yang, H. Xia *Organometallics* **2007**, *26*, 2705-2713; c) R. Lin, H. Zhang, S. Li, J. Wang, H. Xia *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4223-4231; d) C. Xu, Z.-Q. Wang, Z. Li, W.-Z. Wang, X.-Q. Hao, W.-J. Fu, J.-F. Gong, B.-M. Ji, M.-P. Song *Organometallics* **2012**, *31*, 798-801.
- [217] F. Weller, D. Nuszhar, K. Dehnicke, F. Gingl, J. Strähle *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 7-16.

- [218] N. Bricklebank, S.M. Godfrey, A.G. Mackie, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 355-356.
- [219] a) T. Saplinova, C. Lehnert, U. Bohme, J. Wagler, E. Kroke *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1893-1908; b) M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11683-11694; c) K. Nikitin, H. Muller-Bunz, D. Gilheany *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1434-1436.
- [220] S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, J.M. Sheffield *Chem. Commun.* **1996**, 2521-2522.
- [221] G.J. Kubas, B. Monzyk, A.L. Crumblis, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **1990**, *28*, 68-70.
- [222] M. Stricker, B. Oelkers, C.P. Rosenau, J. Sundermeyer *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1042-1057.
- [223] G. Holt, B. Pagdin *J. Chem. Soc.* **1961**, 4514-4518.
- [224] W.E. Britton, R. Kashyap, M. El-Hashash, M. El-Kady, M. Herberhold *Organometallics* **1986**, *5*, 1029-1031.
- [225] P. Vanýsek, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **2010**, 8-20.
- [226] M.S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N.J. Long *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2813.
- [227] I.M. Kolthoff, J.F. Coetzee *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1852-1858.
- [228] a) A.M. Leiva, L. Rivera, B. Loeb *Polyhedron* **1991**, *10*, 347-350; b) R.M. Hernandez, L. Aiken, P.K. Baker, M. Kalaji *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *520*, 53-63.
- [229] a) A.N. Nesmeyanov, E.G. Perewalowa, L.P. Jurjewa *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2729-2735; b) L.N. Nekrasov, L.P. Yur'eva *Russ. J. Electrochem.* **2000**, *36*, 299-307.
- [230] a) V.N. Babin, Y.A. Belousov, V.V. Gumenyuk, R.B. Materikova, R.M. Salimov, N.S. Kochetkova *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, C13-C14; b) V.N. Babin, Y.A. Belousov, T.A. Belousova, Y.A. Borisov, V.V. Gumenyuk, Y.S. Nekrasov *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 2081-2087.
- [231] D.A. Khobragade, S.G. Mahamulkar, L. Pospíšil, I. Císařová, L. Rulišek, U. Jahn *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12267-12277.
- [232] U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, Peter G. Jones *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 3333-3355.
- [233] H. Schodel, C. Nather, H. Bock *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 1841-1844.
- [234] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck *Tetrahedron Lett.* **1961**, *2*, 161-166.
- [235] S.O. Grim, E.F. Davidoff, T.J. Marks *Z. Naturforsch.* **1971**, *26b*, 184-190.
- [236] A.F. Ferreira, P.N. Simões, A.G.M. Ferreira *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *45*, 16-27.
- [237] T.E. Pickett, C.J. Richards *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5251-5254.
- [238] K. Tsunashima, M. Sugiya *Electrochemistry* **2007**, *75*, 734-736.
- [239] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, **1960**, 242-247.
- [240] a) W. Levason, G. Reid, M. Webster *Acta Crystallogr., Sect. C* **2006**, *62*, o438-o440; b) A. Kawachi, T. Yoshioka, Y. Yamamoto *Organometallics* **2006**, *25*, 2390-2393.
- [241] W.E. McEwen, C.E. Sullivan, R.O. Day *Organometallics* **1983**, *2*, 420-425.
- [242] J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, London, **1976**, 34.
- [243] H.L. Ammon, G.L. Wheeler, P.H. Watts *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- [244] N. Hamanaka, S. Kosuge, S. Iguchi *Synlett* **1990**, *1990*, 139-140.
- [245] Y. Niu, X. Ren, B. Yin, D. Wang, G. Xue, H. Hu, F. Fu, J. Wang *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1863-1868.
- [246] C.G. Hardy, L. Ren, T.C. Tamboue, C. Tang *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1409-1420.
- [247] P. Das, J. McNulty *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3587-3591.
- [248] a) L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570-3582; b) A.L. Allred *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215-221; c) R.G. Pearson *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6801-6806.
- [249] a) J. Alvarez, A.E. Kaifer *Organometallics* **1999**, *18*, 5733-5734; b) J.C. Newland, P.R. Unwin, J.V. Macpherson *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10456-10463; c) C.P. Andrieux, P. Audebert, B. Divisia-Blohorn, P. Aldebert, F. Michalak *J. Electroanal. Chem. Interfacial*



- Electrochem.* **1990**, *296*, 117-128; d) D.A. Buttry, J.M. Saveant, F.C. Anson *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3086-3091; e) K.-P. Stahl, G. Boche, W. Massa *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 113-125; f) S. Yi, W. Li, D. Nieto, I. Cuadrado, A.E. Kaifer *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 287-293.
- [250] a) F.S. Arimoto, A.C. Haven *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295-6297; b) M. Herberhold, M. Ellinger, W. Kremnitz *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 227-240; c) G.R. Knox, P.L. Pauson, D. Willison, E. Solcaniova, S. Toma *Organometallics* **1990**, *9*, 301-306; d) D. van Leusen, B. Hessen *Organometallics* **2000**, *20*, 224-226.
- [251] K. Heinze, M. Schlenker *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2974-2988.
- [252] A. Leonidova, T. Joshi, D. Nipkow, A. Frei, J.-E. Penner, S. Konatschnig, M. Patra, G. Gasser *Organometallics* **2013**, *32*, 2037-2040.
- [253] a) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.I. Romanenko *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *152*, 1358-1359; b) A. Mendiratta, S. Barlow, M.W. Day, S.R. Marder *Organometallics* **1999**, *18*, 454-456; c) C. Metallinos, J. Zaifman, L. Dodge *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3527-3530; d) C. Metallinos, J. Zaifman, T. Dudding, L. Van Belle, K. Taban *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1967-1982.
- [254] E. von Grotthuss, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [255] D.C.D. Butler, C.J. Richards *Organometallics* **2002**, *21*, 5433-5436.
- [256] a) R.D. Shannon, C.T. Prewitt *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, *25*, 925-946; b) R. Shannon *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [257] a) K. Tsunashima, M. Sugiya *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2353-2358; b) K. Machanová, A. Boisset, Z. Sedláková, M. Anouti, M. Bendová, J. Jacquemin *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 2227-2235; c) Z. Wang, Y. Cai, T. Dong, S. Chen, X. Lu *Ionics* **2013**, *19*, 887-894; d) U.A. Rana, R. Vijayaraghavan, M. Walther, J. Sun, A.A.J. Torriero, M. Forsyth, D.R. MacFarlane *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11612-11614; e) J. Luo, O. Conrad, I.F.J. Vankelecom *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20574-20579.
- [258] P. Walden *Z. Phys. Chem.* **1906**, *55*, 207-246.
- [259] S.R. Logan, *Grundlagen der chemischen Kinetik*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, 20-23.
- [260] a) H. Vogel *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645-646; b) G.S. Fulcher *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 789-794; c) G. Tammann, W. Hesse *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245-257.
- [261] a) A. Paul, A. Samanta *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16626-16632; b) M.D. Green, C. Schreiner, T.E. Long *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13829-13835.
- [262] J. Llinarés, J. Elguero, R. Faure, E.-J. Vincent *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14*, 20-24.
- [263] D. Kong, T. Weng, W. He, B. Liu, S. Jin, X. Hao, S. Liu *J. Organomet. Chem.* **2013**, *727*, 19-27.
- [264] D. Heydenhauss, C.-R. Kramer, G. Jaenecke *Z. Phys. Chem.* **1986**, *267*, 33-44.
- [265] J. Tang, X.-F. Liu, L.-Y. Zhang, X.-L. Xu, P.-R. Zhan *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1657-1660.
- [266] a) F. Bellina, S. Cauteruccio, R. Rossi *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 1379-1382; b) F. Bellina, C. Calandri, S. Cauteruccio, R. Rossi *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1970-1980.
- [267] G.T. Spence, C.J. Serpell, J. Sardinha, P.J. Costa, V. Félix, P.D. Beer *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12955-12966.
- [268] R. Wang, J.-C. Xiao, B. Twamley, J.M. Shreeve *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 671-678.
- [269] a) T.D. Quach, R.A. Batey, A.J. Lough *Acta Crystallogr., Sect. E* **2001**, *57*, m320-m321; b) R. Boshra, K. Venkatasubbaiah, A. Doshi, R.A. Lalancette, L. Kakalis, F. Jäkle *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10174-10186; c) P.J. Schebler, C.G. Riordan, L. Liable-Sands, A.L. Rheingold *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 543-549.
- [270] a) N.S. Lawrence, G.J. Tustin, M. Faulkner, T.G.J. Jones *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 499-503; b) C. Chen, T.M.J. Anselment, R. Fröhlich, B. Rieger, G. Kehr, G. Erker *Organometallics* **2011**, *30*, 5248-5257; c) J. Xie, B.F. Abrahams, A.G. Wedd *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3193-3199.

- [271] a) J. Kühnert, H. Hahn, T. Rüffer, B. Walfort, H. Lang *J. Organomet. Chem.* **2013**, 725, 60-67; b) L.S. Hernández-Muñoz, M.A. González-Fuentes, B.R. Díaz-Sánchez, R. Fragoso-Soriano, C. Vázquez-López, F.J. González *Electrochim. Acta* **2012**, 63, 287-294; c) A.F. Neto, J. Miller, V.F.d. Andrade, S.Y. Fujimoto, M.M.d.F. Afonso, F.C. Archanjo, V.A. Darin, M.L.A.e. Silva, Á.D.L. Borges, G.D. Ponte *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 209-216.
- [272] a) P. Qu, C. Sun, J. Ma, F. Li *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 447-459; b) G. Grach, J. Sopkova-de Oliveira Santos, J.-F. Lohier, L. Mojovic, N. Plé, A. Turck, V. Reboul, P. Metzner *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9572-9579; c) S. Yavuz, Y. Hilal *Journal of Chemistry* **2013**, 2013, 149693.
- [273] M. Balmer, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [274] Z. Benfodda, F. Guillen, B. Romestand, A. Dahmani, H. Blancou *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 1225-1229.
- [275] a) W. Deng, L. Liu, C. Zhang, M. Liu, Q.-X. Guo *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7295-7298; b) Y.-C. Teo, F.-F. Yong *Synlett* **2011**, 2011, 837-843.
- [276] S.Y. de Boer, Y. Gloaguen, J.N.H. Reek, M. Lutz, J.I. van der Vlugt *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11276-11283.
- [277] a) R. Köster, D. Simić, M.A. Grassberger *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 739, 211-219; b) T. Schaub, U. Radius *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5024-5030; c) T. Linder, J. Sundermeyer *Chem. Commun.* **2009**, 2914-2916.
- [278] a) B. Albert, M. Jansen *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1735-1740; b) Z. Zheng, T. Wu, X. Zhou *Chem. Commun.* **2006**, 1864-1865; c) M. Fabris, V. Lucchini, M. Noè, A. Perosa, M. Selva *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12273-12282; d) J.D. Holbrey, R.D. Rogers, S.S. Shukla, C.D. Wilfred *Green Chem.* **2010**, 12, 407-413; e) M. Smiglak, C.C. Hines, R.D. Rogers *Green Chem.* **2010**, 12, 491-501; f) W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1022-1023; g) K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2398-2399.
- [279] a) W.-t. Xiong, J.-w. Zhao, J.-w. Gu, S. Zhu *Tetrahedron* **2011**, 67, 5235-5243; b) S. Zhu, P. He *Tetrahedron* **2005**, 61, 5679-5685.
- [280] M. Herberhold, O. Nuyken, T. Pöhlmann *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 13-22.
- [281] H.N. Huang, R.J. Lagow, H. Roesky *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 789-794.
- [282] a) G.R. Knox, P.L. Pauson *J. Chem. Soc.* **1958**, 692-696; b) V.I. Boev, A.S. Osipenko, A.V. Dombrovskii *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, 47, 426-433; c) D.W. Slocum, W. Achermann *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **1982**, 12, 397-405; d) G. Besenyi, L. Párkányi, S. Németh, L.I. Simándi *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 81-86.
- [283] M. Hayyan, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, T.X. Mei *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19, 106-112.
- [284] a) A.P. Fröba, H. Kremer, A. Leipertz *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12420-12430; b) A.A. Miran Beigi, M. Abdouss, M. Yousefi, S.M. Pourmortazavi, A. Vahid *J. Mol. Liq.* **2013**, 177, 361-368.
- [285] B. Huber, M. Drüscler, B. Roling *Nachr. Chem.* **2012**, 60, 1213-1214.
- [286] B. Huber, B. Roling *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 6569-6572.
- [287] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**, 239-242.
- [288] a) L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollár, G. Nagy *J. Biochem. Biophys. Methods* **2006**, 69, 121-132; b) M. Matsumiya, M. Terazono, K. Tokuraku *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1178-1183; c) E.I. Rogers, D.S. Silvester, D.L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2729-2735; d) M.A. Vorotyntsev, V.A. Zinovyeva, D.V. Konev, M. Picquet, L. Gaillon, C. Rizzi *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 1085-1099; e) L. Waligora, A. Lewandowski, G. Gritzner *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 1414-1419; f) Y. Pan, W.E. Cleland, C.L. Hussey *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, F125-F133; g) A.A.J. Torriero, P.C. Howlett

- Electrochem. Commun.* **2012**, *16*, 84-87; h) E. Barrado, R.A.S. Couto, M.B. Quinaz, J.L.F.C. Lima, Y. Castrillejo *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 720–721, 139-146.
- [289] G. Pilloni, B. Longato, B. Corain *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 57-65.
- [290] M.C. Kroon, W. Buijs, C.J. Peters, G.-J. Witkamp *Green Chem.* **2006**, *8*, 241-245.
- [291] a) C.J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, Y. Zhou *Green Chem.* **2003**, *5*, 143-152; b) N.W. Duffy, A.M. Bond *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 892-898; c) M. Matsumiya, S. Suda, K. Tsunashima, M. Sugiya, S.-y. Kishioka, H. Matsuura *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 622, 129-135; d) K.J. Fraser, D.R. MacFarlane *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 309-321; e) S. Seki, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, K. Fujii, Y. Umebayashi, T. Mitsugi, T. Kobayashi, Y. Ohno, Y. Kobayashi, Y. Mita, H. Miyashiro, S.-i. Ishiguro *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3509-3514; f) K. Tsunashima, S. Kodama, M. Sugiya, Y. Kunugi *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 762-766.
- [292] a) S.P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G. Ceder *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2979-2986; b) Y.-H. Tian, G.S. Goff, W.H. Runde, E.R. Batista *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11943-11952.
- [293] a) H.L. Wang, R.M. O'Malley, J.E. Fernandez *Macromolecules* **1994**, *27*, 893-901; b) G. Xu, J. Zhao, J. Liu, C. Cui, Y. Hou, Y. Kong *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, G149-G155.
- [294] a) T. Gramstad, R.N. Haszeldine *J. Chem. Soc.* **1957**, 4069-4079; b) F.G. Bordwell, N.R. Vanier, W.S. Matthews, J.B. Hendrickson, P.L. Skipper *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7160-7162.
- [295] Z.-H. Zhong, T. Matsumura-Inoue, A. Ichimura *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 877-879.
- [296] D.-H. Kim, E.-S. Ryu, C.S. Cho, S.C. Shim, H.-S. Kim, T.-J. Kim *Organometallics* **2000**, *19*, 5784-5786.
- [297] M. Bausch, M. Vogel, H. Rosenberg *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 900-903.
- [298] C.J. Barbour, J.H. Cameron, J.M. Winfield *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2001-2005.
- [299] G. Costa, E. Reisenhofer, L. Stefani *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 2581-2584.
- [300] a) L. Phillips, A.R. Lacey, M.K. Cooper *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1383-1391; b) M.A.A. Beg, Samiuzzaman *Tetrahedron* **1968**, *24*, 191-198; c) I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J.C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249-3258.
- [301] L.D. Quin, M.D. Gordon, S.O. Lee *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 503-507.
- [302] S. Bernhartzeder, K. Sünkel *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 146-149.



# Zusammenfassung

---

<b>1 Zusammenfassung</b>	265
1.1 Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Komplexe des Rutheniums	265
1.1.1 CpPN-Komplexe des Rutheniums	266
1.1.2 CpPC-Komplexe des Rutheniums	267
1.2 Ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten	268
1.2.1 Ferrocenbasierte Phosphonium-ILs	269
1.2.2 Ferrocenbasierte Ammonium-ILs	272
1.2.3 Ferrocenbasierte Imidazolium-ILs	272
1.2.4 Ferrocenylsulfonamid-ILs	273
1.2.5 Physikalische Eigenschaften der FcILs	273
<b>2 Summary</b>	277
2.1 Cyclopentadienylidene phosphorane complexes of ruthenium	277
2.1.1 CpPN complexes of ruthenium	278
2.1.2 CpPC complexes of ruthenium	278
2.2 Ferrocene based ionic liquids	280
2.2.1 Ferrocene based phosphonium ILs	280
2.2.2 Ferrocene based ammonium ILs	284
2.2.3 Ferrocene based imidazolium ILs	284
2.2.4 Ferrocenylsulfonimide ILs	285
2.2.5 Physical properties of the FcILs	285

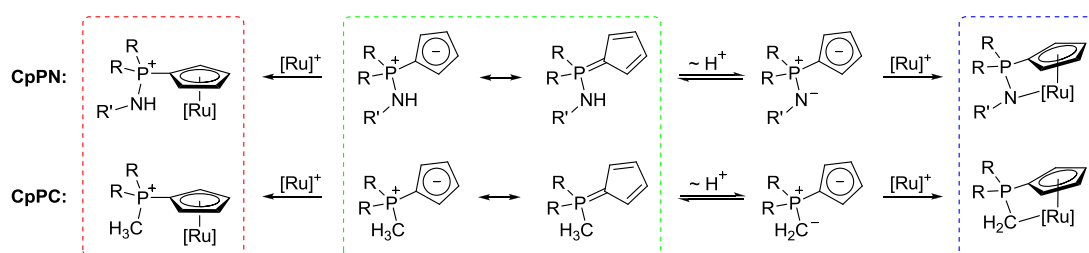


# 1 Zusammenfassung

Die Motivation dieser Arbeit lag in der Erforschung der metallorganischen Chemie von Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden mit d-elektronenreichen Metallen, speziell Eisen und Ruthenium. Aufgrund der Möglichkeit die Liganden sowohl in ihrer neutralen als auch deprotonierten, anionischen Form einzusetzen ergibt sich eine Vielfalt an denkbaren Anwendungen, die von Katalysatoren für C-C-Knüpfungsreaktionen bis hin zu redoxaktiven ionischen Flüssigkeiten reichen.

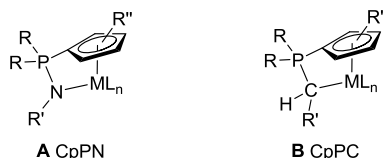
## 1.1 Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Komplexe des Rutheniums

Das erste Kapitel beschäftigte sich mit der Synthese von Ruthenium-Komplexen auf Basis von *P*-Amino-Cyclopentadienyliden-Phosphoranen (CpPN) und *P*-Carbo-Cyclopentadienyliden-Phosphoranen (CpPC). Die Verwendung der neutralen, zwitterionischen Phosphorane sollte für die Darstellung von kationischen Komplexen mit einer direkt am Cp-Ring gebundenen ionischen Phosphonium-Ankergruppe (so genanntes *ionic tag*) für die Immobilisierung der Komplexe in ionischen Flüssigkeiten herangezogen werden. Durch den Einsatz anionischer Liganden hingegen sollten *constrained-geometry*-Komplexe mit einem gespannten Chelatring als Stützliganden generiert werden.



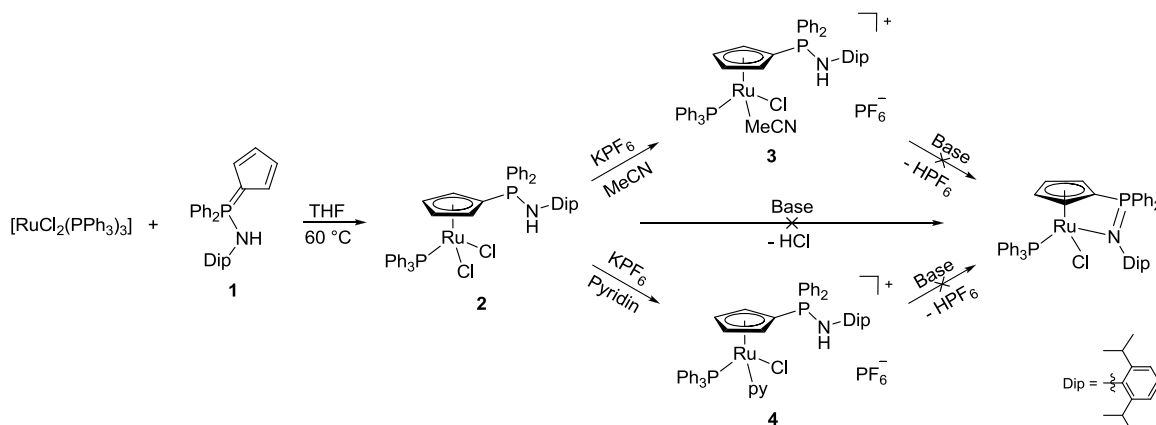
Generell zeigte sich bei der Synthese von Halbsandwich-Komplexen, dass gebräuchliche Präkursoren wie [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>x</sub>, [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> oder [RuCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>4</sub>] äußerst unselektiv reagieren. Hierbei wurde in den meisten Fällen die Bildung der entsprechenden Sandwichkomplexe beobachtet. Einzig die Verwendung von [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ermöglichte den direkten Zugang zu Halbsandwich-Komplexen.

Die *constrained-geometry* Bindungssituationen **A** bzw. **B**, die in der eigenen Arbeitsgruppe bereits bei zahlreichen d-elektronenarmen Übergangsmetallen und Lanthanoiden in facettenreicher Weise nachgewiesen wurden und einen großen Einfluss auf die Reaktivität entsprechender Katalysatoren hatten, konnten während dieser Arbeit für die d-elektronenreichen Metalle Eisen und Ruthenium nicht nachgewiesen werden.

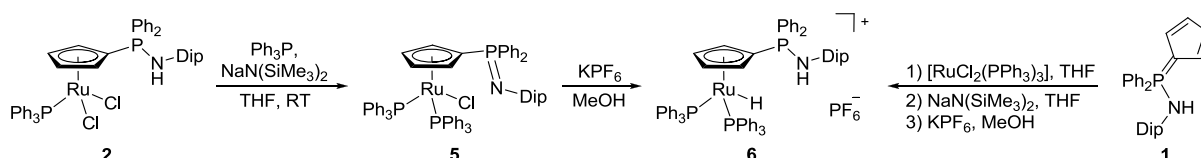


### 1.1.1 CpPN-Komplexe des Rutheniums

Durch Komplexierung des protonierten CpPN-Liganden  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1** konnten sowohl der neutrale Komplex **2** als auch die beiden chiralen ionischen Komplexe *rac* **3** und *rac* **4** dargestellt werden, die durch Deprotonierung der NH-Funktion allerdings nicht in den entsprechenden CG-Komplex überführt werden konnten.



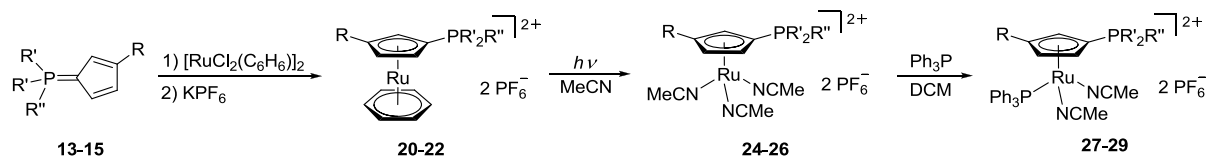
Die Deprotonierung von Komplex **2** verlief einzig bei Anwesenheit eines Äquivalents  $\text{Ph}_3\text{P}$  erfolgreich, wobei der Phosphazen-Komplex **5** gebildet wurde. Dieser konnte durch  $\beta$ -Hydrideliminierung und Protonierung der Phosphazen-Einheit zum Hydrido-Komplex **6** umgesetzt werden. Als alternative Synthese wurde für **6** wurde zusätzlich eine Eintopfreaktion etabliert. Der 18 VE-Komplex **6** weist sowohl protischen als auch hydridischen Wasserstoff auf. Die Hoffnung mit **6** eine Hydrierung von  $\text{CO}_2$  oder Benzaldehyd vermitteln zu können erfüllte sich nicht.





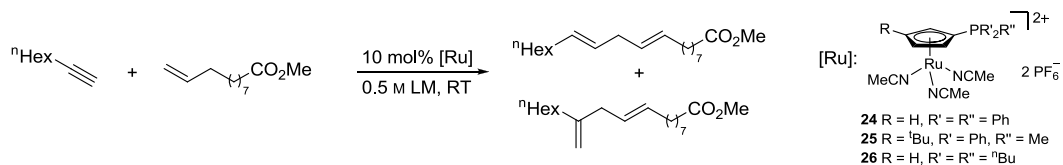
## 1.1.2 CpPC-Komplexe des Rutheniums

Es wurde ein Zugang zu TROST-artigen Katalysatoren entwickelt, die anders als die monokationischen Klassiker  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]^+$  eine Phosphoniumgruppe als *ionic tag* am Cp-Ring aufweisen.



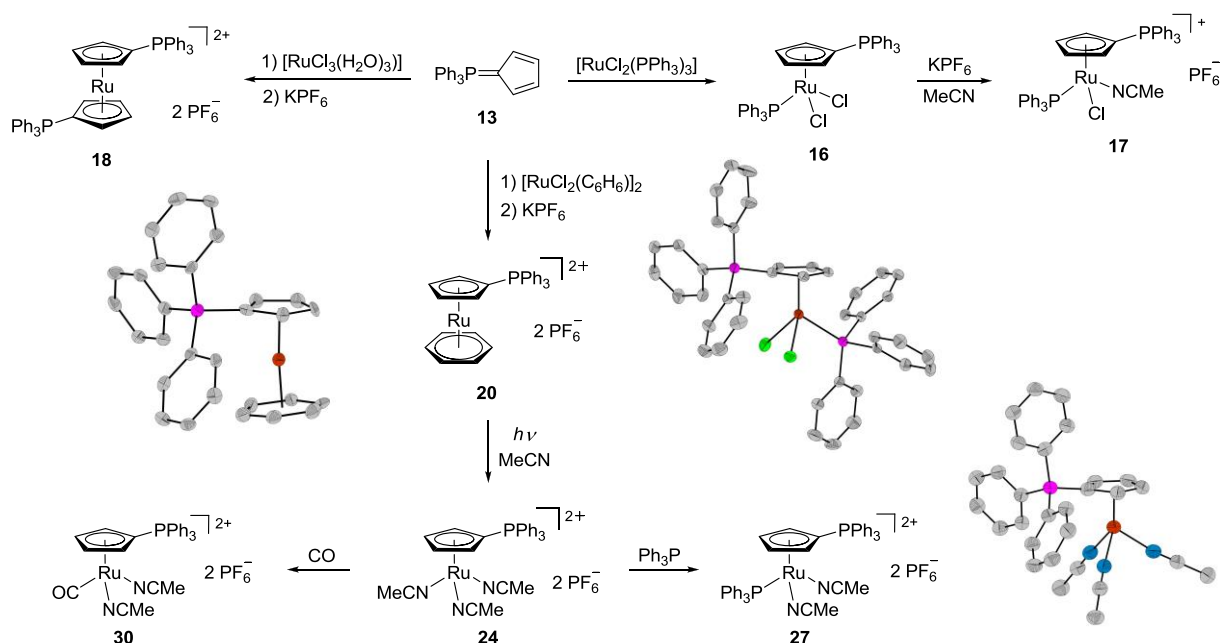
R = H, <sup>t</sup>Bu; R' = <sup>n</sup>Bu, Ph; R'' = Me, <sup>n</sup>Bu, Ph

Die Komplexe **24-26** wurden auf ihre Aktivität in der Alken-Alkin-Kupplung untersucht. Im Vergleich zu dem Cp-Liganden des TROST-Katalysators weisen die CpPC-Liganden einen größeren sterischen Anspruch auf, was zu einer bevorzugten Bildung verzweigter 1,4-Diene führen sollte. Unter diesem Gesichtspunkt wurde als Modellreaktion die bisher in mäßiger Regioselektivität ablaufende Kupplung von Methyl-10-undecenoat mit 1-Oktin untersucht.



Es zeigte sich eine generelle Aktivität der Präkatalysatoren **24-26**, wobei der hohe sterische Anspruch der Cp-Phosphoran-Liganden allerdings die gleichzeitige Koordination der beiden Substrate an einem katalytischen Zentrum zu erschweren scheint. Aus diesem Grund wurden geringere Umsätze und Ausbeuten als bei dem unsubstituierten TROST-Komplex erzielt und zusätzlich keine bevorzugte Bildung eines der beiden Konstitutionsisomere nachgewiesen. Mit größerer Koordinationsfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels wurde eine Abnahme der Ausbeute beobachtet, was durch eine Gleichgewichtsreaktion zwischen der Koordination der Substrate und der Lösungsmittelmoleküle erklärt wird. Interessanterweise wurde bei Verwendung von [EMIm]NTf<sub>2</sub> als Lösungsmittel eine im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln umkehrte Regioselektivität erhalten. Vermutet wird hierbei eine Koordination des NTf<sub>2</sub>-Anions.

Im Gegensatz zu den elektronenreicheren CpPC-Liganden MePh<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu **14** und <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> **15** konnte mit dem seit langem bekannten Liganden Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> **13** eine Reihe neuer (Halb)Sandwich-Komplexe erhalten werden. Durch die *in situ* Reduktion von [RuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] in EtOH wurde das funktionalisierte Ruthenocen **18** dargestellt und analog zur Umsetzung des CpPN-Liganden **1** die Halbsandwich-Komplexe **16** und **17** synthetisiert.



Röntgenstrukturuntersuchungen offenbarten nicht nur einen elektronischen sondern auch einen erheblichen sterischen Einfluss der Phosphoniumgruppe, was sich auf das katalytische Zentrum in Katalysatoren des TROST-Typs auswirkt. Dies erklärt die geringe Aktivität, die sowohl in klassischen organischen Lösungsmitteln als auch immobilisiert in der ionischen Flüssigkeit [EMIm]NTf<sub>2</sub> beobachtet wurde.

## 1.2 Ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten

Nachdem die Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden keine Vorteile für die Katalyse mit Cp-Ruthenium-Komplexen erbrachten, wurde ihr Potential in der Elektrochemie, speziell im Design bislang unbekannter Ferrocenylphosphonium-Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C, untersucht. Derartige Materialien sind als reversibel redoxaktive ionische Flüssigkeiten und als vom Potential einstellbare Redoxmediatoren für farbstoffsensibilisierte Solarzellen interessant.

Die literaturbekannten Ferrocenylphosphonium-Salze besitzen typischerweise Phenylsubstituenten und somit viel zu hohe Schmelzpunkte für die geplanten Anwendungsgebiete. Folglich standen die Einführung unterschiedlicher linearer Alkylgruppen am Phosphoratom sowie die Verwendung des schwach koordinierenden NTf<sub>2</sub>-Anions im Fokus.

## 1.2.1 Ferrocenbasierte Phosphonium-ILs

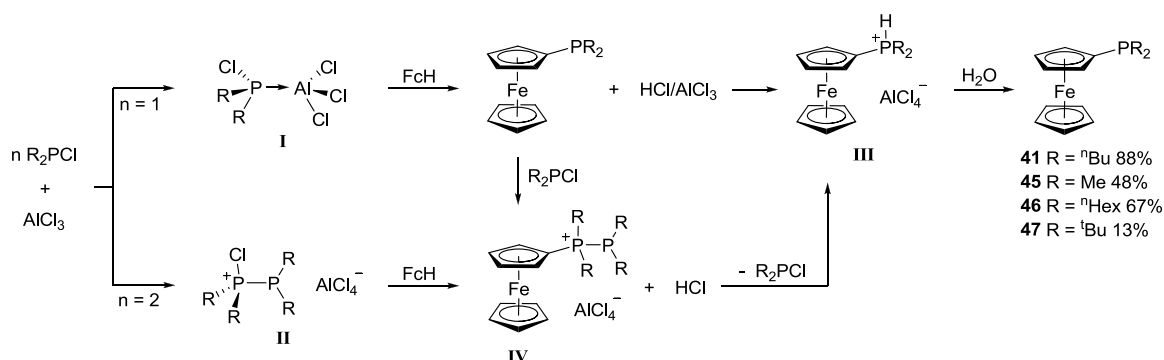
Im Rahmen dieser Arbeit konnten insgesamt zwanzig neue verschieden substituierte Ferrocenylphosphonium-Verbindungen der Form  $[\text{FcPR}_2\text{R}']\text{X}$ , und hierunter elf ferrocenbasierte ionische Flüssigkeiten, dargestellt werden.

Verbindung	Ionische Flüssigkeit	Verbindung	Ionische Flüssigkeit
$[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{AlCl}_4$ <b>42</b>	✗	$[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Et}]\text{Br}$ <b>60</b>	✗
$[\text{FcP}(\text{H})^n\text{Bu}_2]\text{NTf}_2$ <b>43</b>	✓	$[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Et}]\text{NTf}_2$ <b>67</b>	✓
$[\text{FcPMe}_3]\text{I}$ <b>56</b>	✗	$[\text{FcP}^n\text{Bu}_2^n\text{Pr}]\text{Br}$ <b>61</b>	✗
$[\text{FcPMe}_3]\text{NTf}_2$ <b>63</b>	✓	$[\text{FcP}^n\text{Bu}_2^n\text{Pr}]\text{NTf}_2$ <b>68</b>	✓
$[\text{FcPMe}_2^n\text{Pr}]\text{Br}$ <b>57</b>	✗	$[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{Br}$ <b>62</b>	✗
$[\text{FcPMe}_2^n\text{Pr}]\text{NTf}_2$ <b>64</b>	✓	$[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{NTf}_2$ <b>69</b>	✓
$[\text{FcPMe}_2^n\text{Bu}]\text{Br}$ <b>58</b>	✗	$[\text{FcP}^n\text{Hex}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>73</b>	✓
$[\text{FcPMe}_2^n\text{Bu}]\text{NTf}_2$ <b>65</b>	✓	$[\text{FcPPh}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>74</b>	✓
$[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{I}$ <b>59</b>	✗	$[\text{FcPPh}_3]\text{NTf}_2$ <b>83</b>	✓
$[\text{FcP}^n\text{Bu}_2\text{Me}]\text{NTf}_2$ <b>66</b>	✓	$[\text{FcPPh}_3]\text{PF}_6$ <b>84</b>	✗

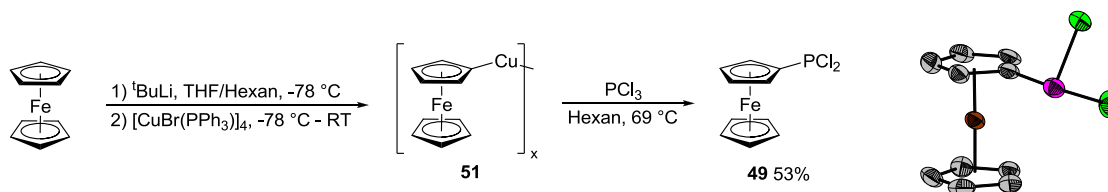
Für die Darstellung dieser Verbindungen wurden drei unterschiedliche Syntheserouten entwickelt, wobei stets von Dialkylchlorphosphinen ausgegangen wurde. Diese wichtigen Ausgangsverbindungen konnten über eine einfache Salzeliminierungsreaktion basierend auf kommerziell erhältlichen Lithiumorganylen und  $\text{PCl}_3$  dargestellt werden, was eine maßgebliche Verbesserung zu der vormals zeitaufwendigen, vierstufigen Synthese darstellt.

## Synthese und Alkylierung von Ferrocenylphosphinen

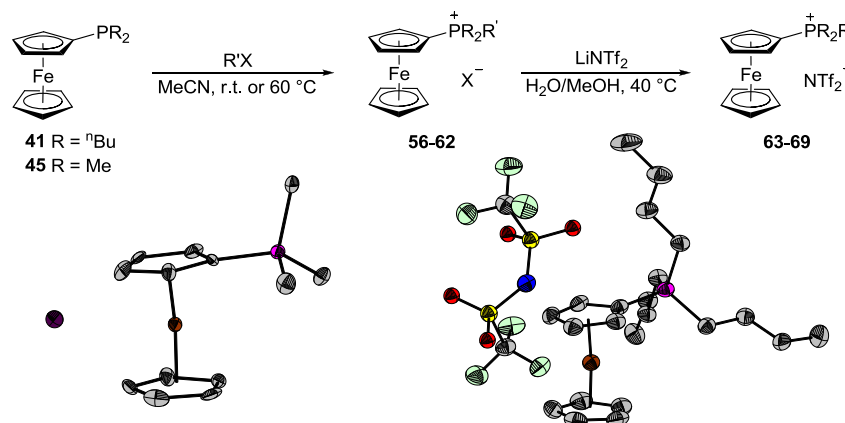
Die naheliegende Monolithierung von Ferrocen und anschließende Umsetzung mit Dialkylchlorphosphinen verlief in mehrfacher Hinsicht unselektiv. Als Alternative konnte eine elektrophile FRIEDEL-CRAFTS-Phosphorylierung von Ferrocen etabliert und deren Mechanismus aufgeklärt werden.



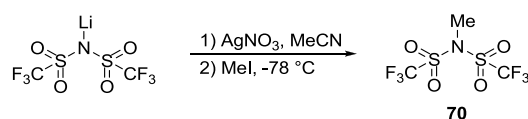
Die Monosubstituierung von Ferrocen konnte auch über eine CuCl-Eliminierung realisiert werden. Durch Verwendung von Ferrocenylkupfer konnte hierbei erstmals  $\text{FcPCl}_2$  **49** hoher Reinheit und guter Ausbeute erhalten werden.



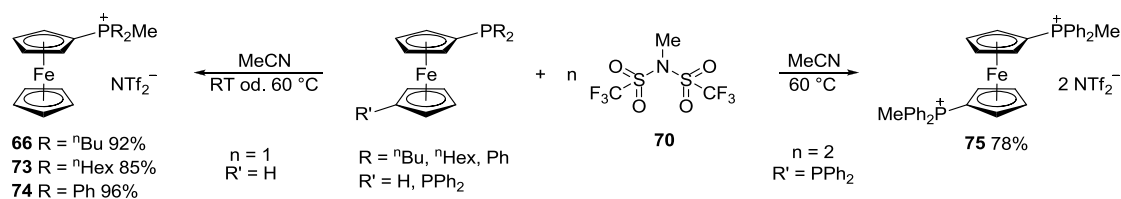
Über die Quartärnisierung der Ferrocenylphosphine mit verschiedenen Alkylhalogeniden und anschließendem Anionenaustausch mit  $\text{LiNTf}_2$  konnten sieben unterschiedlich substituierte Phosphonium-FcILs dargestellt werden.



Um die Synthese zu vereinfachen und eine eventuelle Verunreinigung des Produktes durch redoxaktive Lithiumhalogenide und Wasserspuren zu vermeiden, sollten Alkylierungsmittel auf Basis von *N*-Alkylsulfonylimiden untersucht werden. Hierbei wurde eine Eintopfsynthese für  $\text{MeNTf}_2$  basierend auf kommerziell erhältlichem  $\text{LiNTf}_2$  etabliert.

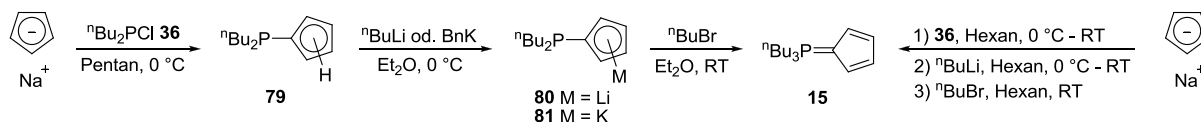


Durch den Einsatz von  $\text{MeNTf}_2$  war ein einfacher Zugang unterschiedlicher mono- und disubstituierter Ferrocenylphosphonium-Verbindungen möglich.

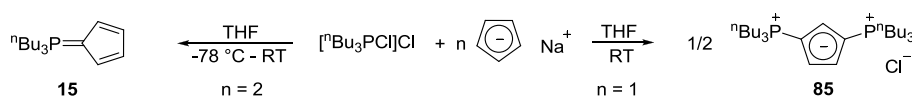


## Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden als Ausgangsstoffe

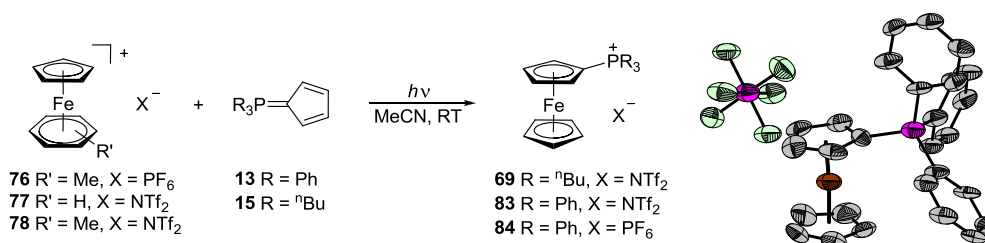
Für die Darstellung des n-alkylsubstituierten Phosphorans  ${}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **15** konnte ausgehend von NaCp eine hochselektive Eintopfreaktion etabliert werden. Die *in situ* generierten Zwischenstufen konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Eine alternative Darstellung von  ${}^n\text{Bu}_3\text{PC}_5\text{H}_4$  **15** wurde über die Umsetzung von NaCp mit  ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$  realisiert, wobei das Verhältnis der Reaktanten einen Einfluss auf die Produktbildung hat. Das gewünschte Produkt wurde nur bei einem Verhältnis von 2:1 erhalten, wohingegen in einer 1:1-Umsetzung die 1,3-(Diphosphonium)cyclopentadienid-Verbindung **85** gebildet wurde.

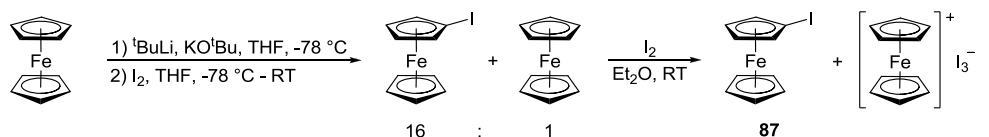


Der photoinduzierte Austausch eines Aren-Liganden in Komplexen der Form  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-Aren})]^+$  verlief sowohl mit elektronenreichen alkyl- als auch elektronenarmen arylsubstituierten Cp-Phosphoranen quantitativ, wodurch auch Verbindungen der Form  $[\text{FcPPh}_3]\text{X}$  zugänglich wurden.



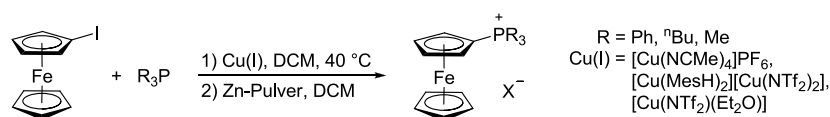
## Kupfervermittelte Kupplung von Iodoferrocen

Eine einfache Synthesevorschrift für die Darstellung von Iodoferrocen **87** wurde entwickelt, die es erlaubt **87** frei von Diiodoferrocen und Ferrocen zu isolieren.



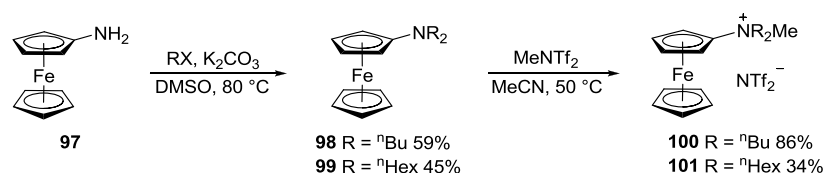
Iodoferrocen konnte erfolgreich in kupfervermittelten Kupplungen verschiedener Phosphine eingesetzt werden. Für die Synthese elektrochemisch reiner Phosphonium-FcILs eignet sich diese

Methode allerdings nicht, da als Konkurrenzreaktion eine ULLMANN-Kupplung nachgewiesen werden konnte, die zu einer Verunreinigung des Produktes mit Biferrocen und verschiedener kupferhaltiger Nebenprodukte führt.



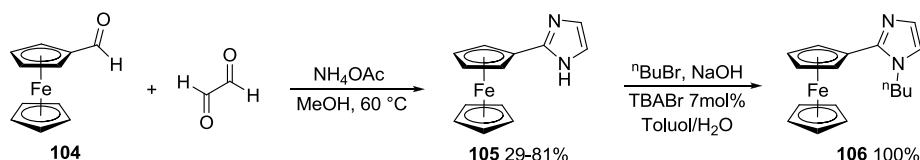
### 1.2.2 Ferrocenbasierte Ammonium-ILs

Die Darstellung von Ammonium-FcILs wurde über eine zweistufige Synthese ausgehend von  $\text{FcNH}_2$  **97** realisiert. Im Vergleich zu den entsprechenden Ferrocenylphosphinen verlief die Quartärnisierung der tertiären Ferrocenylamine mit  $\text{MeNTf}_2$  trotz erhöhter Reaktionstemperatur deutlich langsamer, was auf sterische Gründe zurückgeführt wird.

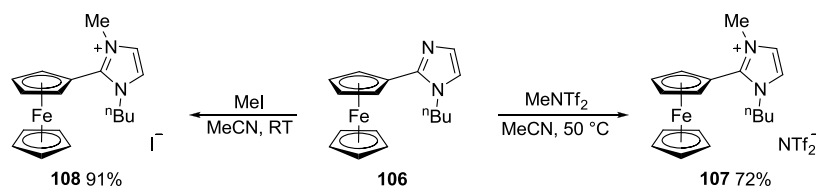


### 1.2.3 Ferrocenbasierte Imidazolium-ILs

Basierend auf günstigen Edukten konnte über eine Kondensationsreaktion eine RADZISZEWSKI-Synthese für 2-Ferrocenylimidazol **105** etabliert werden, wobei ein Einfluss des Wassergehalts auf die isolierte Ausbeute nachgewiesen werden konnte. Für die Alkylierung von **105** wurden verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht und in einer phasentransferkatalysierten Reaktion eine quantitative Umsetzung zu **106** nachgewiesen.

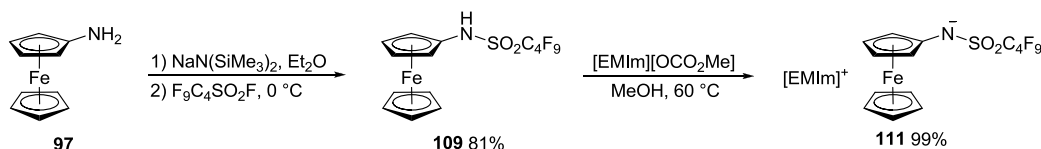


Durch Umsetzung mit verschiedenen Alkylierungsmitteln konnten die Imidazolium-Verbindungen **107** und **108** in guten Ausbeuten dargestellt werden. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung offenbarte einen Einfluss der Anionen auf die chemischen Verschiebungen. Dies kann auf die unterschiedliche Wechselwirkung der Anionen mit den aciden Protonen des Imidazolium-Rings zurückgeführt werden.



### 1.2.4 Ferrocenylsulfonamid-ILs

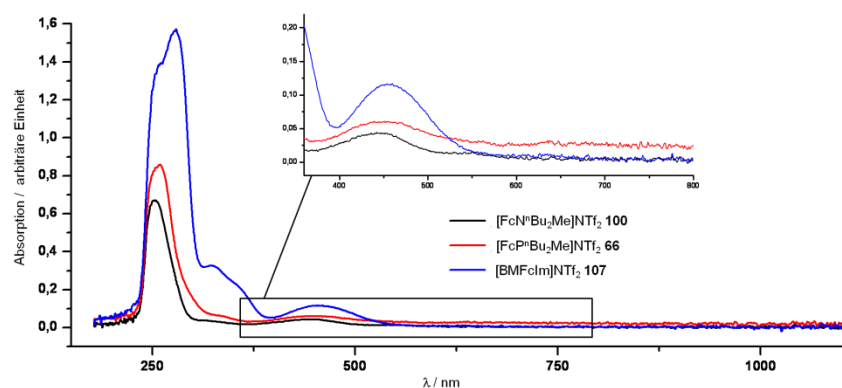
Über eine salzfreie Säure-Base-Reaktion konnte erstmals und in sehr guten Ausbeuten sowie hoher Reinheit eine ferrocenbasierte ionische Flüssigkeit mit dem Ferrocen-Gerüst im Anion dargestellt werden. Das zweistufige Syntheseprotokoll basiert auf der *in situ* Deprotonierung von  $\text{FcNH}_2$  **97** und anschließender Einführung einer Sulfonylgruppe. Die Überführung der resultierenden NH-Säure **109** in die ionische Flüssigkeit **111** konnte durch die Umsetzung mit  $[\text{EMIm}][\text{OCO}_2\text{Me}]$  realisiert werden.



### 1.2.5 Physikalische Eigenschaften der FcILs

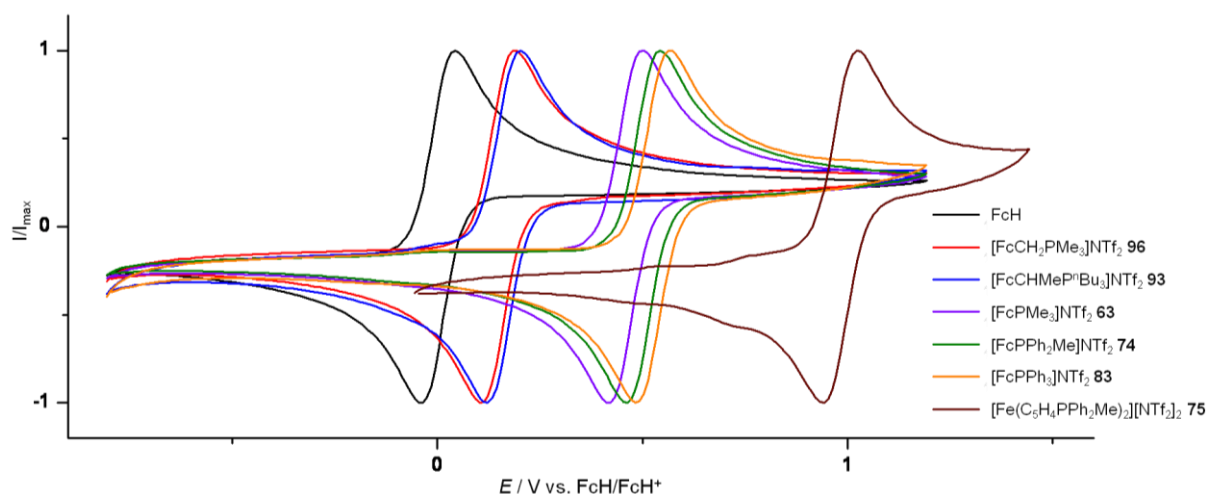
Die neuen ferrocenbasierten ionischen Flüssigkeiten wurden stets als orangefarbene Öle erhalten, die Schmelzpunkte um 40 °C und Glaspunkte um -35 °C aufweisen.

Bedeutend für den potentiellen Einsatz der neuen FcILs in farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist ihr Absorptionsverhalten: Für die Phosphonium- und Ammonium-FcILs wurde ein mit Ferrocen vergleichbares Verhalten beobachtet, wovon sich die 2-Ferrocenylimidazolium-Verbindung **107** dagegen merklich unterscheidet. Bedingt durch das Imidazolium-Gerüst wurden statt zweier insgesamt vier Absorptionsmaxima detektiert. Im Spektralbereich des sichtbaren Spektrums wurden für alle FcILs äußerst geringe Extinktionskoeffizienten detektiert, die im Vergleich mit  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{I}_3$  bis zu hundertmal niedriger ausfielen. Dies stellt einen großen Vorteil der FcILs gegenüber dem bisher am meisten genutzten Redoxpaar  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  für einen Einsatz als Redoxmediatoren in farbstoffsensibilisierten Solarzellen dar.



Sowohl die Phosphonium- als auch die Ammonium-FcILs zeigen deutlich höhere ionische Leitfähigkeiten als alle bisher beschriebenen ferrocenbasierten ionischen Flüssigkeiten. Im Vergleich mit den Ammonium-FcILs weisen die Phosphonium-Verbindungen geringfügig höhere Leitfähigkeiten auf. Dies kann auf die allgemein höheren Viskositäten von Ammonium-ILs zurückgeführt werden. Zusätzlich wurden für die Phosphonium-FcILs im Vergleich mit analogen Ammonium-Verbindungen niedrigere Aktivierungsenergien für den Ladungstransport erhalten.

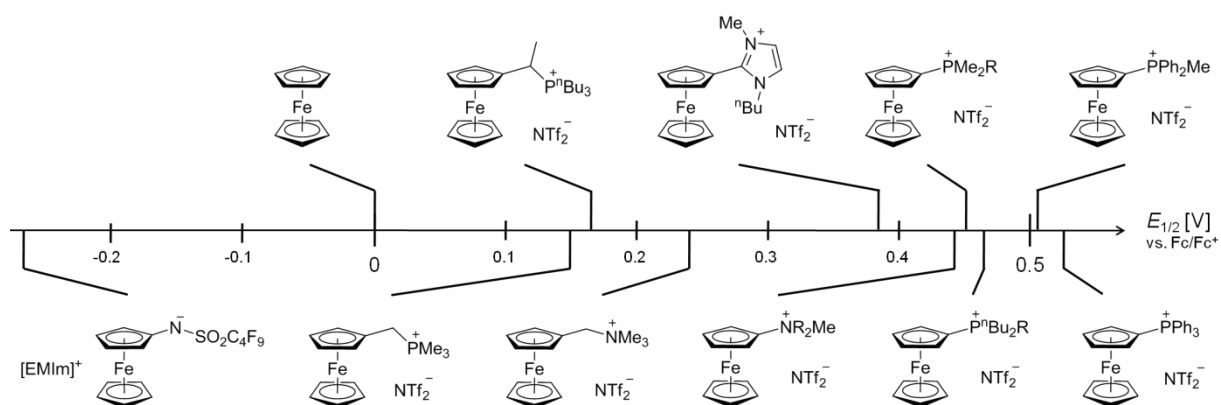
Die unterschiedlichen Alkylgruppen der Phosphonium-FcILs wirken sich nur marginal auf das jeweilige Redoxpotential aus, wohingegen die Anzahl an Phenylsubstituenten einen deutlichen Einfluss hat. Der sukzessive Austausch von Methyl- durch Phenylgruppen bewirkt hierbei eine Zunahme des Potentials um jeweils ca. 20 mV. Wie zu erwarten sinkt das Redoxpotential signifikant mit zunehmendem Abstand des Kations zum redoxaktiven Eisenzentrum und verdoppelt sich annähernd im Vergleich zur entsprechenden monosubstituierten FcIL durch die Anbindung einer zweiten Phosphonium-Gruppe an das Ferrocen-Gerüst. Auf diese Weise sind Redoxmediatoren mit bis zu einem Volt positiveren Redoxpotentialen im Vergleich zu Ferrocen zugänglich.



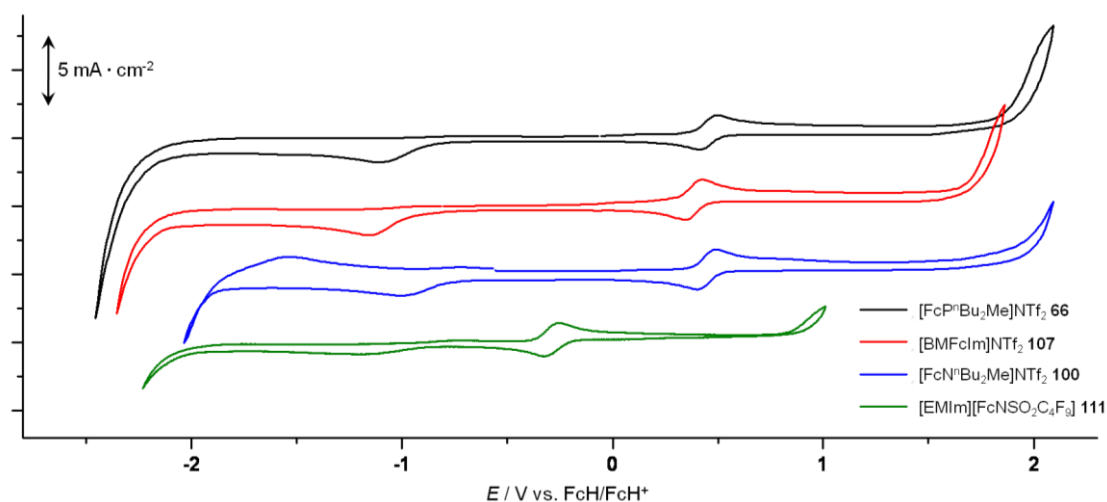


Im Vergleich zu den Phosphonium-FcILs weisen die analogen Ammonium-FcILs ein geringfügig niedrigeres Redoxpotential auf. Durch die Delokalisierung der positiven Ladung wird bei der Imidazolium-FcIL **107** ein Mittelwert zwischen den FcILs mit direkt am Cp-Ring gebundenem Kation und den entsprechenden Verbindungen mit einem  $C_1$ -Spacer erhalten.

Während für die monosubstituierten FcILs mit elektronenziehenden Substituenten im Vergleich zu Ferrocen stets signifikant positivere Redoxpotentiale von bis zu 523 mV erhalten wurden, weist die FcIL [EMIm][FcNSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>] **111** mit  $E_{1/2} = -277$  mV ein deutlich negatives Halbstufenpotential auf. Die Delokalisierung der negativen Ladung führt zu einer Absenkung der Elektronendichte am Stickstoffatom, was den geringeren Einfluss auf das Redoxpotential im Vergleich zu den ferrocenbasierten Kationen erklärt. Somit konnte durch die Einführung unterschiedlicher Substituenten eine Bandbreite monosubstituierter FcILs dargestellt werden, die ein Redoxspektrum von 0.8 Volt überspannen.



Aufgrund der differierenden elektrochemischen Stabilitäten der einzelnen Substituenten wurden für die monosubstituierten FcILs unterschiedlich große elektrochemische Fenster ermittelt. Die FcILs mit kationischen Substituenten weisen hierbei eine reversible Stabilität über einen sehr großen Spannungsbereich von bis zu 4.55 V auf, wohingegen die FcIL mit elektronenschiebender Sulfonimid-Gruppe mit 3.24 V über eine signifikant niedrigere Stabilität verfügt.



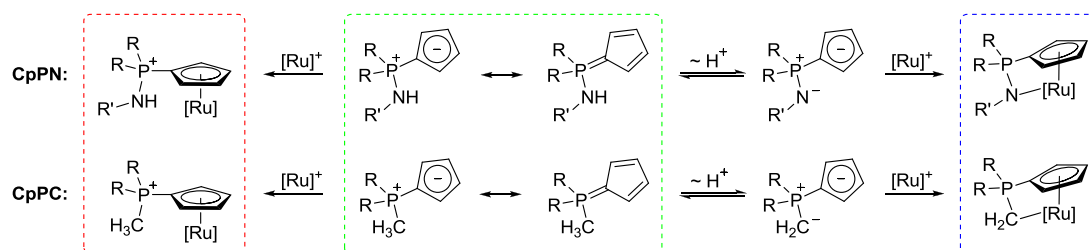


# 2 Summary

The motivation of this thesis was the investigation of the organometallic chemistry of cyclopentadienylidene phosphorane ligands with the late transition metals iron and ruthenium. Due to the option to use the ligands both in their neutral and anionic form, a variety of possible applications ranging from catalysts for C-C bond formation reactions to redox-active ionic liquids arises.

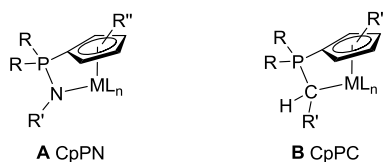
## 2.1 Cyclopentadienylidene phosphorane complexes of ruthenium

The focus on the first chapter was the synthesis of ruthenium complexes on the basis of *P*-amino-cyclopentadienylidene phosphoranes (CpPN) and *P*-carbo-cyclopentadienylidene phosphoranes (CpPC). The neutral, zwitterionic phosphoranes should be used for the preparation of cationic complexes with a phosphonium ionic tag directly attached to the Cp ring for the immobilization of the complexes in ionic liquids. Finally, constrained geometry complexes should be generated by the use of anionic ligands.



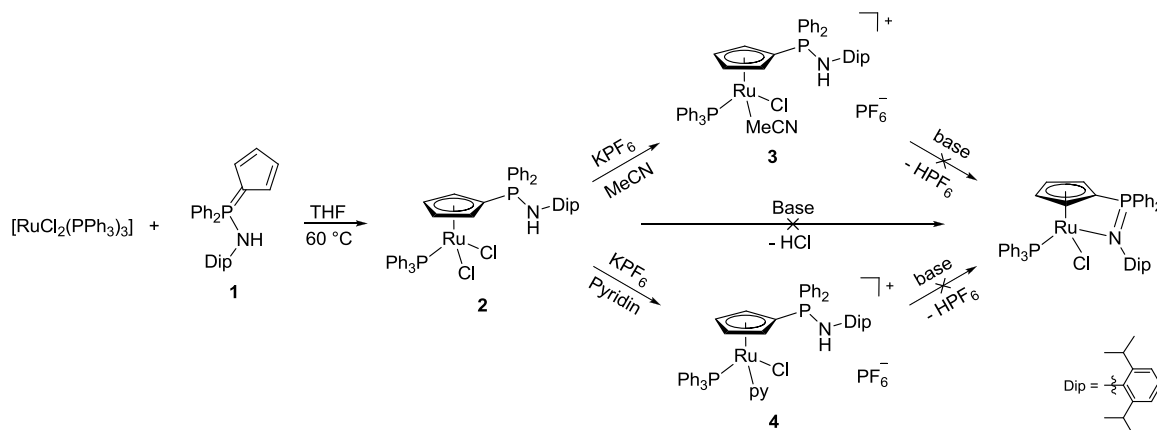
As general trend in the synthesis of half-sandwich complexes, unselective reactions were observed with common precursors such as  $[RuCl_2(COD)]_x$ ,  $[RuCl_2(CO)_3]_2$  or  $[RuCl_2(NCMe)_4]$ . In most cases, the formation of the corresponding sandwich complexes was observed. Only the use of  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  enabled a direct access to half-sandwich complexes.

The constrained geometry bonding situations **A** and **B** were proven for numerous early transition metals and lanthanides in our group and had a huge impact on the reactivity of appropriate catalysts. However, they could not be detected during this work with the late transition metals iron and ruthenium.

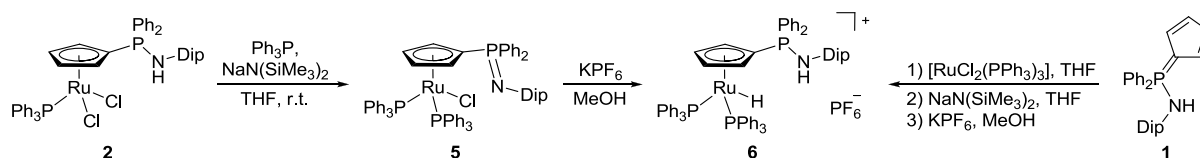


### 2.1.1 CpPN complexes of ruthenium

The neutral complex **2** as well as the two chiral ionic complexes **3** and **4** were accessible by coordination of the protonated CpPN ligand  $\text{Ph}_2\text{PNHDipC}_5\text{H}_4$  **1**. However, deprotonation of the NH functionality of these complexes was unselective. Therefore the corresponding CG-complexes were not accessible.

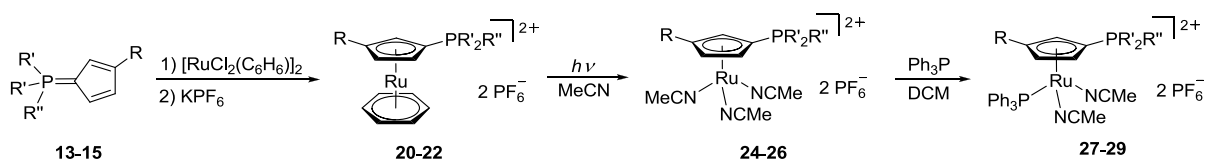


In the presence of one equivalent  $\text{Ph}_3\text{P}$ , deprotonation of complex **2** was successful forming the phosphazene complex **5**, which could be implemented into the hydrido complex **6** via  $\beta$ -hydride elimination and protonation of the phosphazene unit. In addition, an alternative synthesis of **6** by a one-pot reaction was established based on **1** and  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . The 18 VE complex **6** contains both, a protic and a hydridic hydrogen atom. The hope that **6** would mediate the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  or benzaldehyde was not fulfilled.



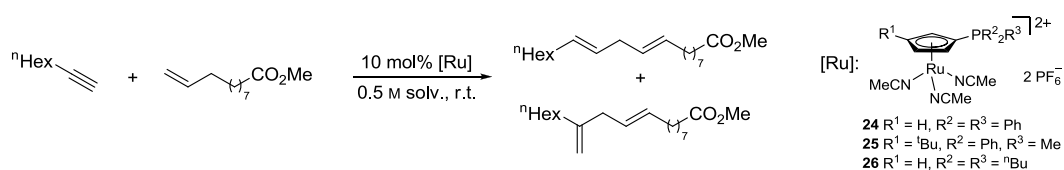
### 2.1.2 CpPC complexes of ruthenium

An access to TROST-type catalysts was implemented, which in contrast to the monocationic  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCMe})_3]^+$  exhibit a phosphonium group at the Cp ring as ionic tag.

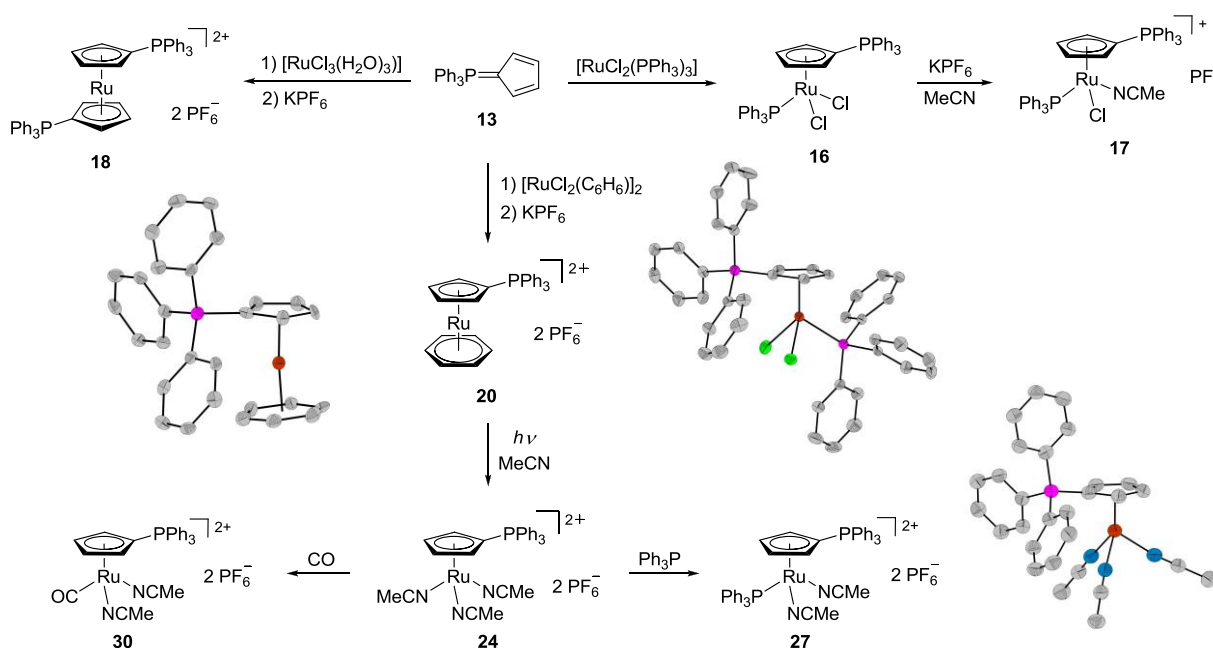


R = H, <sup>t</sup>Bu; R' = <sup>n</sup>Bu, Ph; R'' = Me, <sup>n</sup>Bu, Ph

The activity of the half-sandwich complexes **24-26** in the alkene-alkyne coupling reaction was investigated. In comparison to the Cp ligand of the TROST catalyst the CpPC-ligands have a larger steric bulk, which should lead to the preferred formation of branched 1,4-dienes. From this point of view the coupling of methyl 10-undecenoate with 1-octyne was investigated as model reaction which previously proceeded with moderate regioselectivity.



It turned out that the precatalysts **24-26** are active in the alkene-alkyne coupling. However, the high steric demand of the cyclopentadienylidene phosphorane ligands seems to hinder the synchronous coordination of both substrates to one catalytic center. For this reason, only low conversions and yields were obtained, with no preferential formation of a structural isomer. With greater coordination ability of the solvent a decrease of the yield was observed, which can be explained by an equilibrium reaction between the coordination of substrate and solvent molecules. Interestingly, a reversed regioselectivity compared to the organic solvents was obtained by using [EMIm]NTf<sub>2</sub>. A coordination of the NTf<sub>2</sub> anion is supposed.



In contrast to the more electron-rich CpPC-ligands **14** and **15**, a series of new (half)sandwich complexes were obtained using the familiar ligand Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> **13**. The metallocene complex **18** was prepared by *in situ* reduction of [RuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] in EtOH. In accordance to the implementation of the CpPN-ligand **1**, the half-sandwich complexes **16** and **17** were synthesized.

X-ray structural studies revealed not only electronic but also a significant steric influence of the phosphonium group, which affects the catalytic center in TROST-type catalysts. This explains the low activity observed for these catalysts both, in classical organic solvents and immobilized in the ionic liquid [EMIm]NTf<sub>2</sub>.

## 2.2 Ferrocene based ionic liquids

As cyclopentadienylidene phosphorane ligands did not reveal advantages in catalysis with Cp-ruthenium complexes, their potential for electrochemical use was studied with respect to the design of previously unknown ferrocenylphosphonium salts with a melting point below 100 °C. Such materials are of interest as reversible redox-active ionic liquids and adjustable redox mediators for dye-sensitized solar cells.

The literature-known ferrocenylphosphonium salts typically have phenyl substituents and therefore much too high melting points for the planned applications. Thus, the focus was on the introduction of different linear alkyl groups at the phosphorus atom and the use of the weakly coordinating NTf<sub>2</sub> anion.

### 2.2.1 Ferrocene based phosphonium ILs

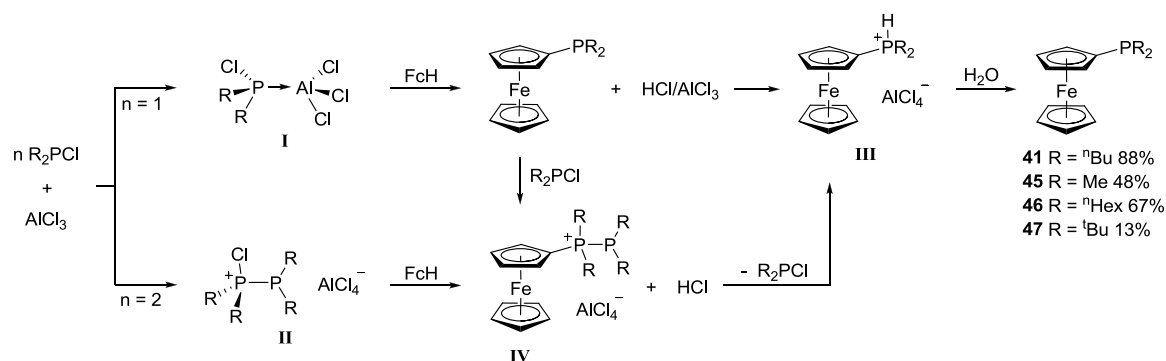
In this work, a total of twenty new ferrocenylphosphonium compounds of the form [FcPR<sub>2</sub>R']X were synthesized. Among these, eleven were ionic liquids with melting points below 100 °C.

compound	ionic liquid	compound	ionic liquid
[FcP(H) <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> ]AlCl <sub>4</sub> <b>42</b>	×	[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Et]Br <b>60</b>	×
[FcP(H) <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>43</b>	✓	[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Et]NTf <sub>2</sub> <b>67</b>	✓
[FcPMe <sub>3</sub> ]I <b>56</b>	×	[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> <sup>n</sup> Pr]Br <b>61</b>	×
[FcPMe <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>63</b>	✓	[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> <sup>n</sup> Pr]NTf <sub>2</sub> <b>68</b>	✓
[FcPMe <sub>2</sub> <sup>n</sup> Pr]Br <b>57</b>	×	[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ]Br <b>62</b>	×
[FcPMe <sub>2</sub> <sup>n</sup> Pr]NTf <sub>2</sub> <b>64</b>	✓	[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>69</b>	✓
[FcPMe <sub>2</sub> <sup>n</sup> Bu]Br <b>58</b>	×	[FcP <sup>n</sup> Hex <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>73</b>	✓
[FcPMe <sub>2</sub> <sup>n</sup> Bu]NTf <sub>2</sub> <b>65</b>	✓	[FcPPh <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>74</b>	✓
[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Me]I <b>59</b>	×	[FcPPh <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> <b>83</b>	✓
[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Me]NTf <sub>2</sub> <b>66</b>	✓	[FcPPh <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> <b>84</b>	×

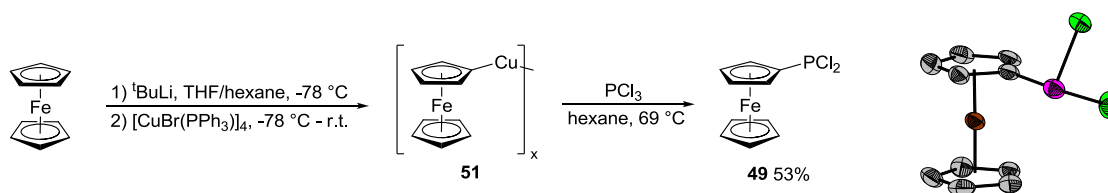
Three different synthetic routes all based on dialkylchlorophosphines were developed for the preparation of these compounds. These important starting materials could be prepared by a simple salt elimination reaction based on commercially available organolithium compounds and  $\text{PCl}_3$ . This represents a significant improvement to the previous time-consuming, four-step synthesis.

## Synthesis and alkylation of ferrocenylphosphines

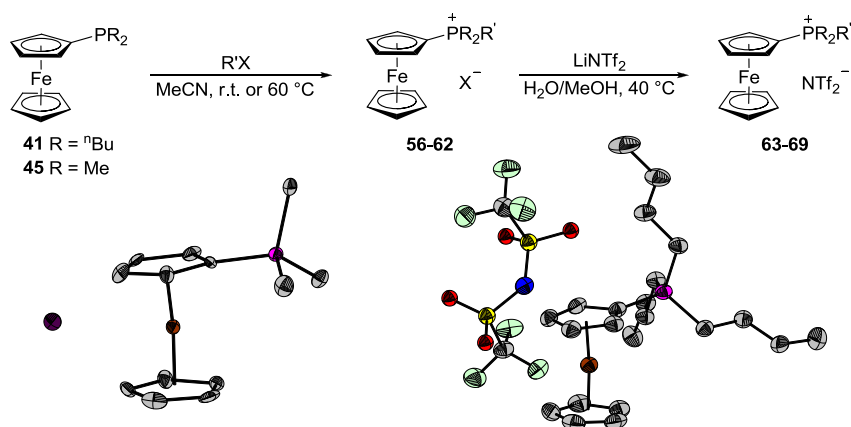
The obvious monolithiation of ferrocene and subsequent reaction with dialkylchlorophosphines was unselective in several ways. Alternatively, an electrophilic FRIEDEL-CRAFTS phosphorylation of ferrocene was established and its mechanism was elucidated.



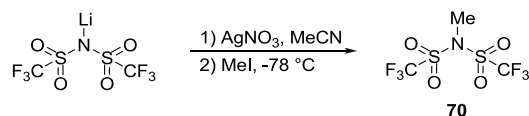
In addition, monosubstitution of ferrocene could be implemented by ferrocenylcopper and  $\text{PCl}_3$  to yield  $\text{FcPCl}_2$  **49** in high purity for the first time.



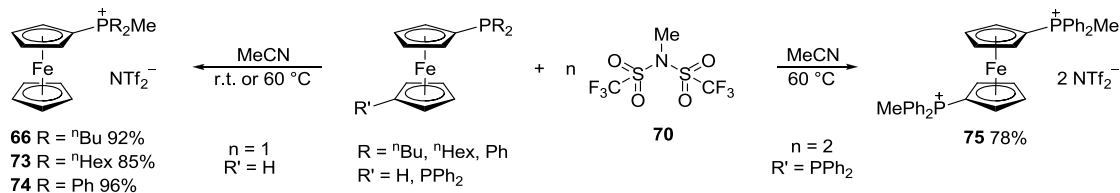
Seven differently substituted phosphonium FcILs could be prepared by quaternization of ferrocenylphosphines with various alkyl halides and subsequent anion exchange with  $\text{LiNTf}_2$ .



To simplify the synthesis and to avoid possible contamination of the product by redox-active lithium halides and traces of water, alkylating agents should be established on the basis of *N*-alkylsulfonylimides. A convenient one-pot synthesis for MeNTf<sub>2</sub> **70** could be established by using commercially available LiNTf<sub>2</sub>.

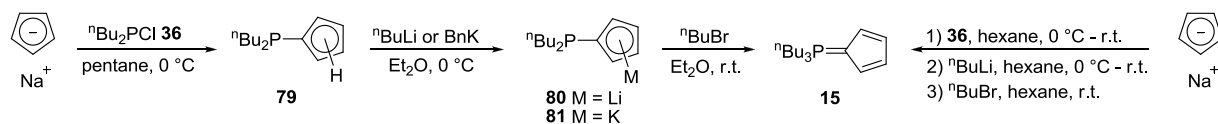


Due to the employment of MeNTf<sub>2</sub> as alkylating reagent, a simple access to different mono- and disubstituted ferrocenylphosphonium compounds was available.



## Cyclopentadienylidene phosphorane ligands as starting materials

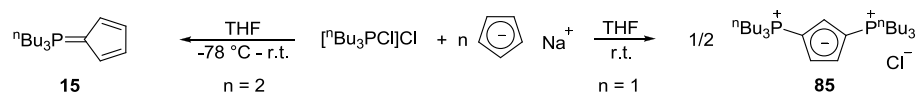
Starting from NaCp, a highly selective one-pot reaction for the preparation of the *n*-alkyl-substituted phosphorane <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> **15** was established. All *in situ*-generated intermediates could be isolated and fully characterized.



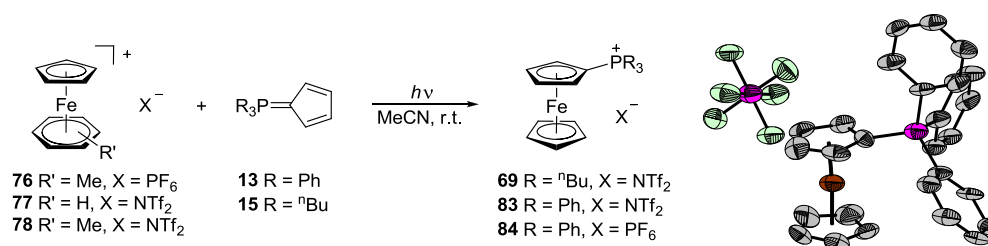
An alternative synthesis of <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> **15** could be implemented through reaction of NaCp with <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>, which is strongly dependent on the ratio of the reactants. While the



1,3-(diphosphonium)-cyclopentadienide compound **85** was obtained in a 1:1 reaction, the desired product was received in high purity in a reactant ratio of 2:1.

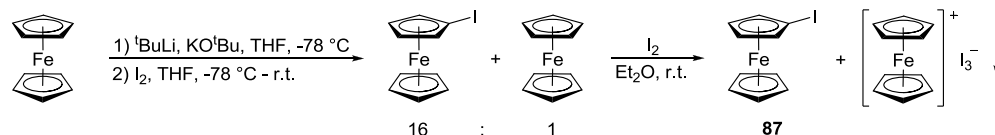


The photoinduced exchange of an arene ligand from complexes of the form  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-arene})]^+$  occurred quantitatively with electron rich alkyl- as well as electron poor aryl-substituted phosphoranes. Hereby, compounds of the form  $[\text{FcPPh}_3]\text{X}$  were available, which could not be prepared by quaternization of  $\text{FcPPh}_2$ .

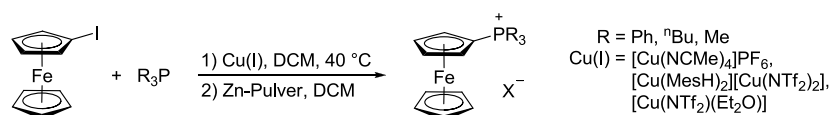


## Copper-mediated coupling of iodoferrocene with phosphines

A simple synthetic procedure for the preparation of iodoferrocene **87** was developed allowing isolation of **87** free of diiodoferrocene and ferrocene.

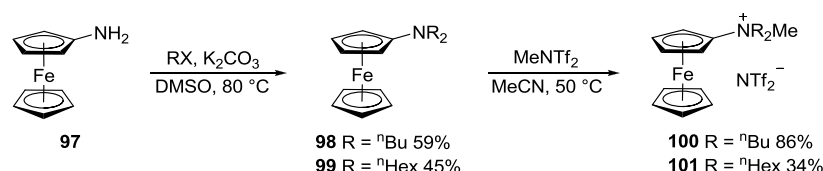


Iodoferrocene could successfully be used in copper-mediated coupling reactions of various phosphines. However, this method is not suitable for the synthesis of electrochemically pure phosphonium FcILs. An ULLMANN coupling could be detected as a competing reaction, which leads to a contamination of the product with biferrocene and various copper-containing side products.



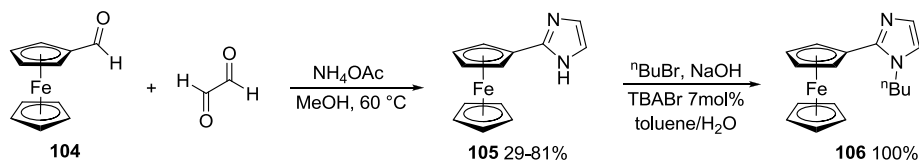
## 2.2.2 Ferrocene based ammonium ILs

The preparation of ammonium FcILs was implemented using a two-step synthesis starting from FcNH<sub>2</sub> **97**. In comparison with the corresponding ferrocenylphosphines, quaternization of the tertiary ferrocenylamines with MeNTf<sub>2</sub> proceeded significantly slower despite of increased reaction temperature, which is attributed to steric reasons.

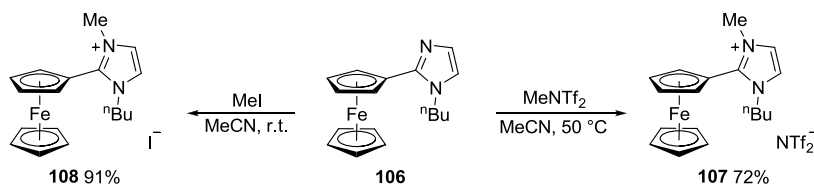


## 2.2.3 Ferrocene based imidazolium ILs

A new synthesis for 2-Ferrocenylimidazol **105** based on cheap starting materials could be established by a condensation reaction, whereby an influence of the water content on the isolated yield could be detected. Different reaction conditions have been investigated for the alkylation of **105**. Using a phase-transfer reaction a quantitative conversion to **106** could be developed.

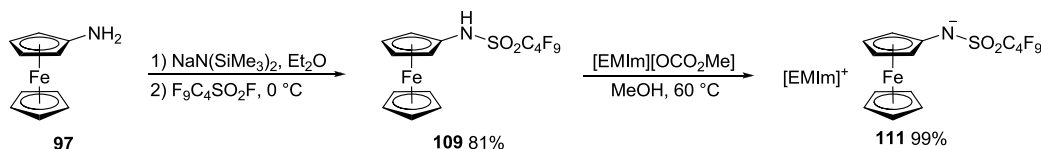


Imidazolium compounds **107** and **108** could be prepared in good yields by reaction of **105** with various alkylating agents. NMR spectroscopic studies revealed an influence of the anions on the chemical shifts. This can be attributed to different interactions of the anions with the acidic hydrogen atoms of the imidazolium ring.



## 2.2.4 Ferrocenylsulfonimide ILs

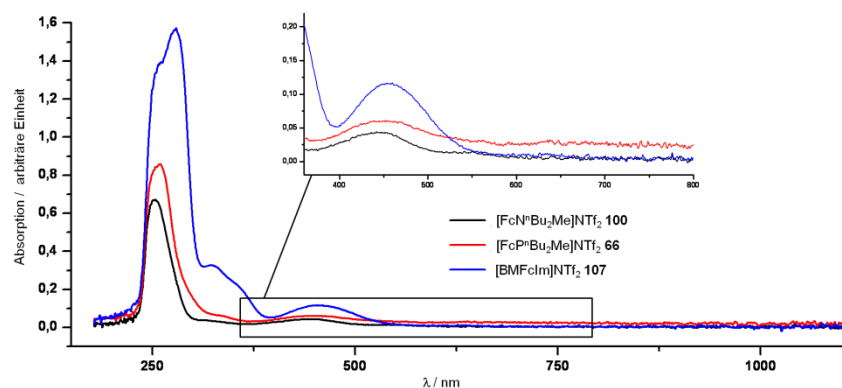
For the first time, a ferrocene based ionic liquid with the ferrocene backbone in the anion could be prepared in very good yields and high purity *via* a salt free acid-base reaction. The two-step synthetic protocol is based on *in situ* deprotonation of FcNH<sub>2</sub> **97** and subsequent introduction of a sulfonyl group. The conversion of the resulting NH-acid **109** into the ionic liquid **111** was achieved by reaction with [EMIm][OCO<sub>2</sub>Me].



## 2.2.5 Physical properties of the FcILs

The new ferrocene based ionic liquids were obtained as orange oils in all cases with melting points of about 40 °C and glass points of about -35 °C.

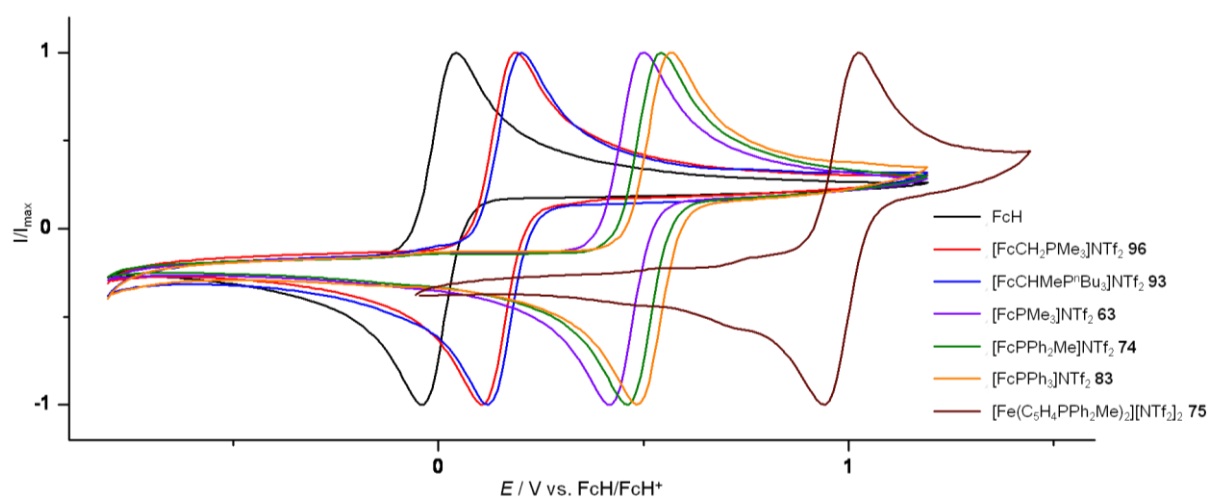
The absorption behavior of the new FcILs is important with respect to their possible use in dye-sensitized solar cells: A comparable absorption behavior to ferrocene was observed for the phosphonium and ammonium FcILs, whereas the 2-ferrocenyl imidazolium compound **107** differs from this significantly. Due to the imidazolium backbone, four absorption maxima were detected in the UV/Vis range instead of two. Very low extinction coefficients were detected for all FcILs in the spectral range of the visible spectrum, which are up to a hundred times lower in comparison to [Me<sub>4</sub>N]I<sub>3</sub>. This is a big advantage compared to the previously most commonly used redox couple I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> for the application as redox mediators in dye-sensitized solar cells.



Both the phosphonium and ammonium-FcILs clearly show higher ionic conductivities than similar ferrocene based ionic liquids. The phosphonium compounds showed slightly higher

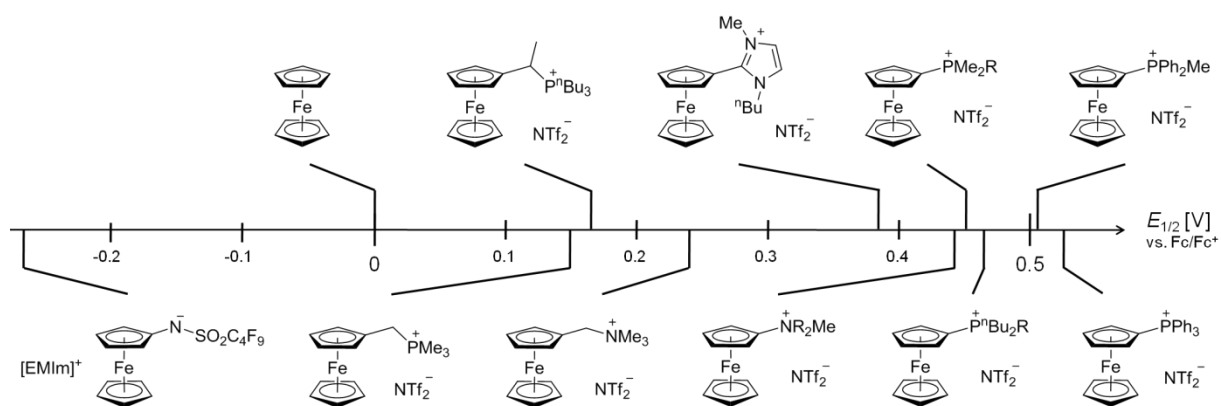
conductivities in comparison to the ammonium FcILs. This can be attributed to the generally higher viscosities of ammonium ionic liquids, which could also be demonstrated by the lower activation energy for the phosphonium FcILs in comparison to analogous ammonium compounds.

The respective redox potential of the phosphonium FcILs is only marginally affected by the different alkyl groups whereas the number of phenyl substituents has a measurable impact. On the other hand, the successive exchange of methyl by phenyl groups causes an increase in potential of about 20 mV. As expected, the redox potential decreases significantly with increasing distance of the cation to the redox-active iron center and is nearly double as high compared to the corresponding monosubstituted FcIL by attaching a second phosphonium group to the ferrocene backbone. In this way, compounds having up to one volt more positive redox potentials compared to ferrocene are available.

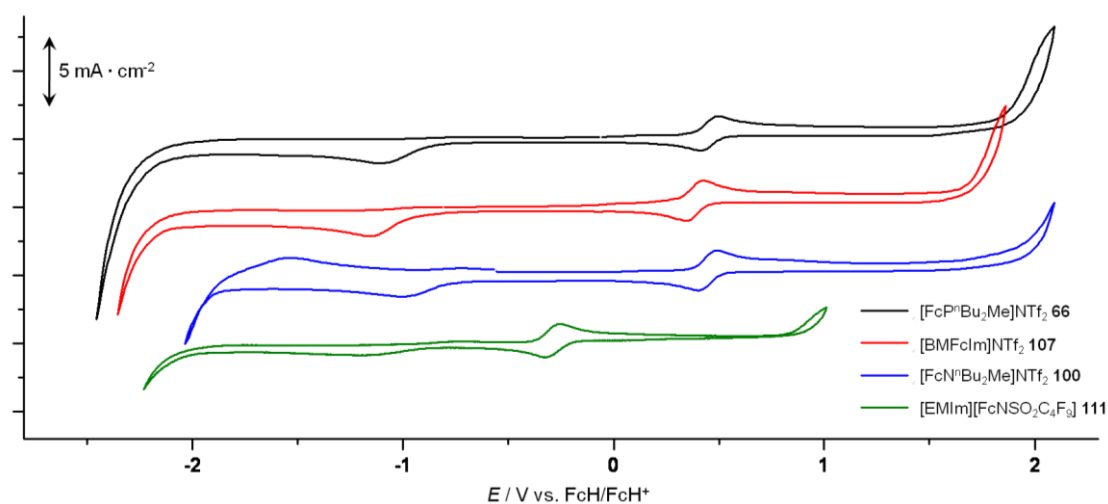


In comparison to the phosphonium FcILs, the analogous ammonium FcILs have slightly lower redox potentials. The delocalization of the positive charge in the imidazolium FcIL **107** causes an average value between the FcILs with directly attached cation at the Cp-ring and corresponding compounds with a  $C_1$  spacer.

While significantly more positive redox potentials up to 523 mV relative to FcH have been obtained for the monosubstituted FcILs with electron-withdrawing substituents, FcIL [EMIm][FcNSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>] **111** ( $E_{1/2} = -277$  mV) has a clearly more negative half-wave potential. The delocalization of the negative charge leads to a decrease in the electron density at the nitrogen atom, which explains the lower influence on the redox potential compared to ferrocene based cations. Thus, a series of monosubstituted FcILs could be prepared by the introduction of different substituents spanning a redox spectrum of 0.8 volt.



Due to the distinct electrochemical stabilities of the individual substituents, electrochemical windows of different sizes were determined for various mono-substituted FcILs. The FcILs with cationic substituents exhibit a reversible stability over a very large voltage range of up to 4.55 V, whereas the FcIL with an electron-donating sulfonimide group has a significantly lower stability window of 3.24 V.





# Kristallographischer Anhang

---

<b>1</b>	<b>Erläuterungen .....</b>	<b>291</b>
<b>2</b>	<b>Kristallstrukturen.....</b>	<b>292</b>
2.1	[RuCl <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> )] .....	292
2.2	[Ru(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>3</sub> )(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )] [PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .....	292
2.3	[Ru(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>3</sub> )(NCMe) <sub>3</sub> ] [PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .....	293
2.4	[Ru(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <sup>t</sup> BuPPh <sub>2</sub> Me)(NCMe) <sub>3</sub> ] [PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> .....	293
2.5	<sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> P-P(I <sub>2</sub> ) <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> .....	294
2.6	FcPCL <sub>2</sub> .....	294
2.7	[FcPMe <sub>3</sub> ]I .....	295
2.8	[FcP <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ]NTf <sub>2</sub> .....	295
2.9	[FcPPh <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	296



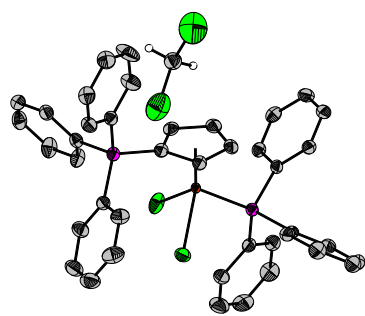


# 1 Erläuterungen

Im Folgenden sind die experimentellen und strukturellen Daten der in dieser Arbeit erhaltenen und diskutierten Kristallstrukturen dargestellt. Hierbei werden wichtige Angaben zu den Kristalleigenschaften, Messparametern sowie der Strukturlösung und -verfeinerung zusammengefasst. Nähere Angaben zur Probenpräparation und Datensammlung wurden bereits im experimentellen Teil in Kapitel I (4.2.5 Kristallstrukturanalyse) gegeben. Zu jeder Kristallstruktur ist eine Darstellung der asymmetrischen Einheit abgebildet. Zur besseren Übersicht sind Protonen nicht dargestellt, sofern sie nicht zur Verdeutlichung der Gesamtstruktur beitragen. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

# 2 Kristallstrukturen

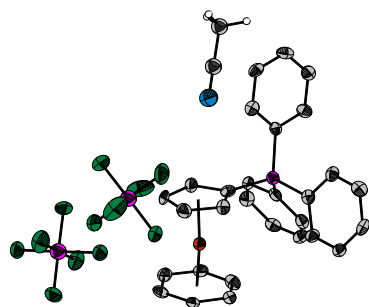
## 2.1 $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{PPh}_3)]$



Kristallograph	P. Kübler	
Bezeichnung	pkc11b	
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Ru}$	
Formelgewicht	845.52 g/mol	
Habitus, Farbe	blockförmig, rot	
Kristallgröße	0.36 x 0.19 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.953(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.626(2) \text{ \AA}$	$\beta = 91.26(5)^\circ$
	$c = 16.182(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3832.2(4) Å <sup>3</sup>	
Kommentar	Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplexmolekül ein Dichlormethan-Molekül.	

Bestimmung der Zelle	14642 Reflexe von 1.5 bis 27.2°
Dichte (berechnet)	1.465 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.801 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1720
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	21826
unabhängige Reflexe	6734 [ $R(\text{int}) = 0.0527$ ]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	4843 [ $I > 2(I)$ ]
verwendete Reflexe	6734
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.8892 und 0.7613
max./min. Restelektronendichte	0.804 und -0.863 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92, SHELXL-97, Diamond 3.2i
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	6734 / 6 / 442
Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.811
R-Wert (alle Daten)	$\mu R_2 = 0.0753$
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0316$

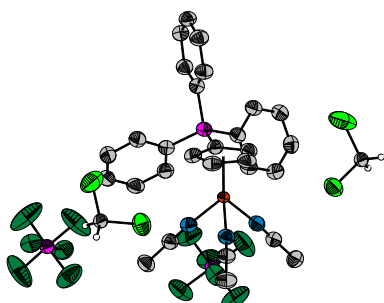
## 2.2 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]_2$



Kristallograph	B. Oelkers	
Bezeichnung	pkc23b	
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{NP}_3\text{Ru}$	
Formelgewicht	836.52 g/mol	
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos	
Kristallgröße	0.26 x 0.22 x 0.22 mm <sup>3</sup>	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.8966(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.999(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 19.302(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3154.8(3) Å <sup>3</sup>	
Kommentar	Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplexmolekül ein Acetonitril-Molekül.	

Bestimmung der Zelle	5599 Reflexe von 2.15 bis 25.58°
Dichte (berechnet)	1.761
Absorptionskoeffizient	0.746 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1672
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	9453
unabhängige Reflexe	5529 [ $R(\text{int}) = 0.0414$ ]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
beobachtete Reflexe	5529 [ $I > 2(I)$ ]
verwendete Reflexe	3618
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.848 und 0.8224
max./min. Restelektronendichte	0.638 und -0.740 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Behandlung der Protonen	<i>mixed</i>
verwendete Programme	SIR92, SHELXL-97, Diamond 3.2i
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	5529 / 1 / 434
Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.706
R-Wert (alle Daten)	$\mu R_2 = 0.0527$
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0312$

## 2.3 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$



Kristallograph	B. Oelkers
Bezeichnung	pkc32
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{F}_{12}\text{N}_3\text{P}_3\text{Ru}$
Formelgewicht	1010.38 g/mol
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.21 x 0.21 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Zellkonstanten	$a = 11.441(1) \text{ \AA}$ $b = 13.386(1) \text{ \AA}$ $c = 14.653(1) \text{ \AA}$
Volumen	1993.2(2) Å <sup>3</sup>
Kommentar	Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplexmolekül zwei Dichlormethan-Moleküle.

Z = 2

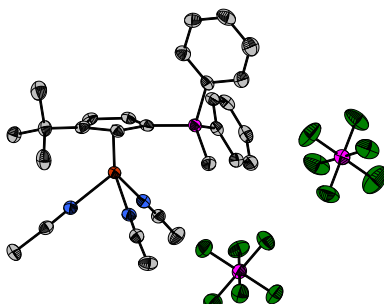
$\alpha = 77.80(1)^\circ$

$\beta = 70.33(1)^\circ$

$\gamma = 71.80(1)^\circ$

Bestimmung der Zelle	21681 Reflexe von 1.48 bis 27.15°
Dichte (berechnet)	1.683 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.866 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1008
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	29122
unabhängige Reflexe	8451 [R(int) = 0.1717]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	8451 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	6341
Absorptionskorrektur	Gaussian
max./min. Transmission	0.8892 und 0.8627
max./min. Restelektronendichte	0.785 und -0.930 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Behandlung der Protonen	<i>mixed</i>
verwendete Programme	SIR92, SHELXL-97, Diamond 3.2i
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	8451 / 0 / 490
Gütefaktor ( <i>GooF</i> )	0.938
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1032$
R-Wert [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0403$

## 2.4 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPH}_2\text{Me})(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]_2$



Kristallograph	B. Oelkers
Bezeichnung	pkbw35
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{P}_3\text{Ru}$
Formelgewicht	834.56 g/mol
Habitus, Farbe	plättchenförmig, gelb
Kristallgröße	0.21 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Zellkonstanten	$a = 10.951(5) \text{ \AA}$ $b = 12.249(5) \text{ \AA}$ $c = 13.019(5) \text{ \AA}$
Volumen	3832.2(4) Å <sup>3</sup>

Z = 2

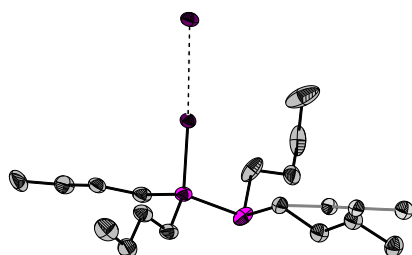
$\alpha = 100.94(3)^\circ$

$\beta = 103.36(3)^\circ$

$\gamma = 91.74(3)^\circ$

Bestimmung der Zelle	14006 Reflexe von 1.64 bis 27.11°
Dichte (berechnet)	1.667 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.708 mm <sup>-1</sup>
F(000)	840
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23371
unabhängige Reflexe	6866 [R(int) = 0.0735]
Vollständigkeit bis 25.00°	97.6%
beobachtete Reflexe	6866 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4793
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0974 und 0.8051
max./min. Restelektronendichte	1.060 und -0.385 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Behandlung der Protonen	<i>mixed</i>
verwendete Programme	SIR92, SHELXL-97, Diamond 3.2i
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	6866 / 0 / 431
Gütefaktor ( <i>GooF</i> )	0.776
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0636$
R-Wert [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0316$

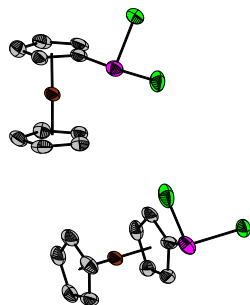
## 2.5 ${}^n\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{I}_2){}^n\text{Bu}_2$



Kristallograph	L. H. Finger
Bezeichnung	pk-bu2pi
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{P}_2$
Formelgewicht	544.19 g/mol
Habitus, Farbe	nadelförmig, blass gelb
Kristallgröße	0.44 x 0.14 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P1$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 9.944(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.54(6)^\circ$ $b = 10.125(7) \text{ \AA}$ $\beta = 109.23(6)^\circ$ $c = 12.345(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.06(5)^\circ$
Volumen	1137.24(14) Å <sup>3</sup>
Kommentar	Eine der Butylgruppen liegt in einer Fehlordnung vor.

Bestimmung der Zelle	12658 Reflexe von 1.8 bis 27.1°
Dichte (berechnet)	1.589 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.899 mm <sup>-1</sup>
F(000)	536
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	10553
unabhängige Reflexe	4812 [R(int) = 0.0385]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	3578 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4812
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.6418 und 0.5051
max./min. Restelektronendichte	0.750 und -0.891 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SUPERFLIP, SHELXL97, Ortep3
Daten / restraints / Parameter	4812 / 0 / 202
Gütefaktor (Goof)	0.841
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0563$
R-Wert [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0254$

## 2.6 $\text{FcPcl}_2$

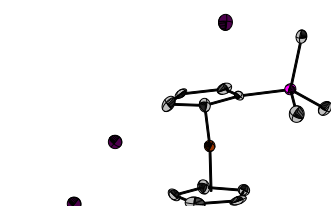


Kristallograph	P. Kübler
Bezeichnung	pkc118b
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{P}_2$
Formelgewicht	573.78 g/mol
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.30 x 0.08 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 12.898(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.269(1) \text{ \AA}$ $\beta = 110.68(5)^\circ$ $c = 13.610(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2179.3(3) Å <sup>3</sup>

Bestimmung der Zelle	6673 Reflexe von 4.4 bis 25.8°
Dichte (berechnet)	1.749 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.974 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1152
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	10658
unabhängige Reflexe	4206 [R(int) = 0.0841]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	2166 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4206
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7717 und 0.6759
max./min. Restelektronendichte	0.727 und -0.987 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92, SHELXL-97, Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4206 / 0 / 253
Gütefaktor (Goof)	0.806
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1134$
R-Wert [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0495$

## 2.7 [FcPMe<sub>3</sub>]I

•



Kristallograph	B. Oelkers
Bezeichnung	pkc106
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> FeIP
Formelgewicht	387.99 g/mol
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb
Kristallgröße	0.11 x 0.11 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>4</sub> 3
Zellkonstanten	$a = 20.361(1) \text{ \AA}$ $b = 20.361(1) \text{ \AA}$ $c = 20.361(1) \text{ \AA}$

Z = 24

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 90^\circ$

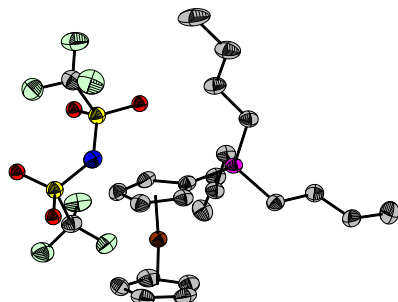
$\gamma = 90^\circ$

Volumen 8440.8(9) Å<sup>3</sup>

Kommentar Die in der Elementarzelle vorhandenen Iodid-Ionen sind symmetrieunabhängig und können daher nicht unterschieden werden.

Bestimmung der Zelle	2486 Reflexe von 2.23 bis 26.93°
Dichte (berechnet)	1.832 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.352 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4560
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	7968
unabhängige Reflexe	2978 [R(int) = 0.0941]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
beobachtete Reflexe	2978 [I>2(I)]
verwendete Reflexe	1217
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7442 und 0.7274
max./min. Restelektronendichte	0.557 und -0.424 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92, SHELXL-97, Diamond 3.2i
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2978 / 0 / 149
Gütefaktor ( <i>GooF</i> )	0.475
R-Wert (alle Daten)	$\mu R_2 = 0.0417$
R-Wert [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0296$

## 2.8 [FcP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>]NTf<sub>2</sub>



Kristallograph	P. Kübler
Bezeichnung	pkc100
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> FeNO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>
Formelgewicht	667.48 g/mol
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.21 x 0.17 x 0.14 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellkonstanten	$a = 10.693(3) \text{ \AA}$ $b = 14.425(6) \text{ \AA}$ $c = 20.105(7) \text{ \AA}$

Z = 4

$\alpha = 90^\circ$

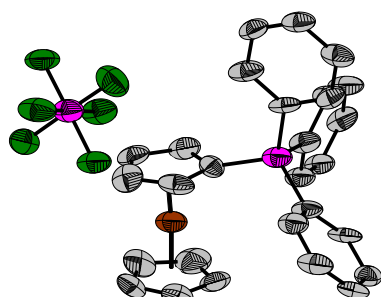
$\beta = 97.51(3)^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

Volumen 3074.7(2) Å<sup>3</sup>

Bestimmung der Zelle	16155 Reflexe von 3.5 bis 54.1°
Dichte (berechnet)	1.442 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.744 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1720
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23096
unabhängige Reflexe	6538 [R(int) = 0.1064]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	4309 [I>2(I)]
verwendete Reflexe	6538
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9030 und 0.8594
max./min. Restelektronendichte	0.764 und -0.851 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004, SHELXL-97, Ortep-3
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	6538 / 0 / 355
Gütefaktor ( <i>GooF</i> )	0.929
R-Wert (alle Daten)	$\mu R_2 = 0.1411$
R-Wert [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0568$

## 2.9 [FcPPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>



Kristallograph	P. Kübler
Bezeichnung	pk-rmy7
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> FeP <sub>2</sub>
Formelgewicht	592.26 g/mol
Habitus, Farbe	plättchenförmig, gelb
Kristallgröße	0.16 x 0.14 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zellkonstanten	<i>a</i> = 8.590(8) Å <i>b</i> = 13.98(2) Å <i>c</i> = 21.01(3) Å
	<i>Z</i> = 4 <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen	2523.3(6) Å <sup>3</sup>

Bestimmung der Zelle	5725 Reflexe von 1.8 bis 20.6°
Dichte (berechnet)	1.559 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.786 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1208
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	10600
unabhängige Reflexe	4658 [R(int) = 0.1094]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	1798 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4658
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0713 und 0.8008
max./min. Restelektronendichte	0.504 und -0.307 e/Å <sup>3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F</i> <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004, SHELXL-97, Ortep-3
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4658 / 6 / 334
Gütefaktor ( <i>Goof</i> )	0.779
R-Wert (alle Daten)	<i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0904
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0489